1876

Berjot

ECOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE PARIS

EMPLOI DU TANNIN

POUR LA

RECHERCHE DES ALCALOIDES VÉGÉTAUX

DANS LES

CAS D'EMPOISONNEMENT

THÈSE

Présentée et soutenue à l'Ecole supérieure de Pharmacie,
juillet 1876

POUR OBTENIR LE TITRE DE PHARMACIEN DE 1re CLASSE

PAR ALBERT BERJOT,
Né à Caen (Calvados), le 19 juin 1848.
Essayeur du commerce.

PARIS
A. PARENT, IMPRIMEUR DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE,
31, rue Monsieur-le-Prince, 31.

1876

ECOLE SUPERIEURE DE PHARMACIE

MM. CHATIN, directeur ;
BUSSY, directeur honoraire ;

ADMINISTRATEURS.

MM. CHATIN, directeur ;
BERTHELOT, professeur ;
BOUIS, professeur.

PROFESSEURS.

MM.	CHATIN..............	Botanique.
	BERTHELOT..........	Chimie organique.
	A. MILNE EDWARDS.	Zoologie.
	BUIGNET.............	Physique.
	CHEVALLIER.........	Pharmacie galénique.
	PLANCHON...........	Histoire naturelle des médicaments.
	BOUIS.................	Toxicologie.
	BAUDRIMONT........	Pharmacie chimique.
	RICHE.................	Chimie inorganique.

PROFESSEURS DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MÉDECINE

MM. REGNAULD.
BAILLON.

PROFESSEUR HONORAIRE : M. CAVENTOU.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. G. BOUCHARDAT.
BOURGOIN.
J. CHATIN.

MM. JUNGFLEISCH.
LE ROUX.
MARCHAND.

M. CHAPELLE, *secrétaire*.

L'école ne prend sous sa responsabilité aucunes des opinions émises par les candidats.

A LA MÉMOIRE

DE MON ONCLE

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

A MA TANTE

A MES COLLÈGUES ET AMIS

EMPLOI DU TANNIN

POUR LA

RECHERCHE DES ALCALOIDES VÉGÉTAUX

DANS LES

CAS D'EMPOISONNEMENT



OBSERVATIONS PRÉLIMINAIRES

La matière médicale des anciens puisait ses ressources dans le règne végétal et, jusqu'à une époque assez rapprochée de nous, la pharmacologie n'était guère représentée que par l'étude des simples.

Tout en admirant les progrès incontestables de la chimie médicale ou pharmaceutique, en s'appuyant même sur ces progrès, on se sent porté à chercher, dans les faits scientifiques constatés de nos jours, les causes principales en suite desquelles la confiance dans les vertus des plantes a dominé la médecine pendant de longs siècles, et les raisons d'être de cette sorte de pharmacie végétale, qui régnait sans conteste dans l'antiquité et le moyen âge, et qui est encore la suprême ressource de la médecine populaire, dans tous les pays du monde.

Les méthodes modernes d'observation ont fait voir que, parmi les préjugés les plus absurdes, il en est peu qui n'aient pris naissance dans des faits réels, mal étudiés, sans doute, mais qu'il n'est pas impossible de dégager des circonstances de fantaisie dont le vulgaire les a toujours entourés. Si, par exemple, on étudie avec quelque soin le mode d'action des remèdes héroïques tirés du règne végétal, on arrive promptement à cette conviction que les plantes les plus énergiques, celles dont les propriétés ont été le plus vantées par les phytographes, sont précisément celles dont la chimie a su extraire certains principes particuliers dans lesquels reside la propriété saillante, attribuée par les anciens à la plante entière. Parmi ces principes, les alcaloïdes végétaux occupent certainement le premier rang, tant à cause de leur action générale ou spécifique, dont les résultats physiologiques sont utilisés par la médecine, qu'à raison des propriétés délétères présentées par un certain nombre de ces corps.

On peut dire, en général, sans craindre de trop s'avancer, que toutes les espèces végétales contiennent au moins un alcaloïde qui leur est propre et, peut-être même, arrivera-t-on à constater un jour que les différences de variétés ne sont pas sans influence sur ce groupe de produits organiques.

Quoi qu'il en soit, mon but n'est pas d'examiner les alcaloïdes au point de vue de la matière médicale, et je dois me renfermer dans les limites d'un simple question de chimie pharmaceutique, en étudiant les plus connus de ces corps par rapport à leurs propriétés, en recherchant surtout les moyens les plus rapides à employer pour en déceler la présence.

Cette question me paraît être d'une grande utilité pratique et, dans la plupart des circonstances, le pharmacien, plus habitué aux manipulations chimiques, ayant, d'ailleurs, sous la main, les ressources de laboratoire qu'on rencontre dans une officine bien tenue, pourrait être un auxiliaire précieux pour le médecin et rendre à l'humanité des services incontestables. En effet, le nombre des empoisonnements, accidentels ou autres, attribuables à l'action des alcaloïdes végétaux, me semble être plus grand qu'on ne le pense. Après l'ingestion d'une substance vénéneuse, il arrive fort souvent que les premiers symptômes sont méconnus, soit parce qu'ils se confondent avec ceux de quelques maladies intercurrentes, soit, presque toujours, parce que le médecin a été appelé trop tard, que l'absorption a eu lieu avant son arrivée, et qu'il n'obtient que des renseignements inexacts de la part de ceux qui entourent le malade.

Les plus grands médecins et les praticiens les plus habiles sont tous d'accord pour admettre l'influence considérable de la constitution médicale sur la plupart des affections coïncidentes, et les exemples surabondent. Je n'en citerai qu'un seul, venu à ma connaissance par le récit d'un témoin oculaire digne de foi. En 1852, on observait à Paris quelques cas de choléra. Un jeune docteur en médecine, qui exerce aujourd'hui avec succès en province, et qui était, dès lors, un bon clinicien et un observateur attentif, est appelé chez un petit rentier de la rue du Cherche-Midi, et il constate la plupart des symptômes de l'infection asiatique. Des coliques violentes, accompagnées de crampes douloureuses, le refroidissement des extrémités et un effet marqué de cya

nose succédaient à des vomissements pénibles, et cet appareil ne laissait aucun doute dans l'esprit du jeune médecin, qui se hâta de pourvoir au plus pressant.

Il est à noter que le malade, bien portant une heure auparavant, avait été atteint peu de temps après son repas. Un ami du docteur, auquel ce dernier parlait de ce fait en sortant de chez le patient, conçoit quelques hésitations et les fait partager à son interlocuteur. Rentrer dans la maison, examiner plus attentivement la matière des vomissements, trouver dans la cuisine les épluchures d'une salade et reconnaître que la ciguë scélérate avait été employée en profusion au lieu de cerfeuil, tout cela fut l'affaire de peu d'instants, et le traitement énergique qui fut appliqué mit, en quelques jours, le malade hors de danger.

Les faits de ce genre sont fréquents, et il en est rapporté de nombreuses observations par les auteurs de phytographie médicale. Les maîtres en l'art de guérir ont observé, d'ailleurs, que, dans les temps d'épidémie, des affections très-diverses revêtent, plus ou moins complètement, les formes de la maladie régnante, et cette circonstance augmente souvent les difficultés d'un diagnostic incertain.

On ne peut guère préciser les causes premières d'une foule d'accidents qui sont signalés tardivement au médecin, et des cas d'empoisonnement passent inappréciés pour cette raison. Le malade meurt ou guérit; mais, le plus souvent, il a dû être traité par la médecine des symptômes, toute donnée sérieuse manquant absolument sur l'origine et les débuts de la maladie. Ne serait-il donc pas avantageux, à tous les points de vue, de pouvoir distinguer, d'une manière certaine et rapide.

quel est le poison végétal dont le médecin devra combattre les effets, et le pharmacien ne serait-il pas appelé à remplir un rôle pratique très-utile s'il pouvait, en quelques minutes, fournir des indications nettes sur la nature du principe vénéneux absorbé par la malade? Plus sédentaire que le médecin, par une conséquence naturelle de sa profession, il pourrait aisément tenir à la disposition de l'homme de l'art unc note analytique concise, dont les données permettraient de fixer les bases d'un traitement rationnel et d'échapper aux fatales conséquences d'erreurs trop fréquentes.

En réfléchissant, d'autre part, à la portée des travaux scientifiques produits par des pharmaciens illustres, dont les découvertes ont contribué à enrichir la matière médicale et à hâter les progrès de la chimie, on conçoit qu'une méthode simple, donnant de prompts résultats, permette aux véritables travailleurs de mettre à profit les rares loisirs professionnels pour étendre le cercle des recherches relatives aux alcalis organiques. L'étude de ces corps, si importants, a fait déjà de grands progrès, il est vrai, mais ces progrès ne peuvent arriver à une consécration scientifique désirable que lorsque la plupart des faits auront été constatés, lorsque les alcaloïdes du plus grand nombre des familles végétales auront été isolés et étudiés. Or, il n'est pas toujours facile, pour le pharmacien, de se livrer aux recherches minutieuses nécessitées par certains procédés, fort élégants, d'ailleurs, mais qui exigent beaucoup de temps et de soins, sans parler de l'emploi de réactifs spéciaux qu'il est parfois impossible de se procurer dans un état de pureté suffisant, lorsqu'on est éloigné des grands

centres de population et des fabriques de produits chimiques.

Il me semble donc que, sous tous les rapports, une méthode qui ne requerrait que peu de temps, des agents simples et communs, qu'on peut se procurer partout, serait la plus avantageuse pour le pharmacien, tant au point de vue des faits médicaux qu'à celui, plus général, de l'étude scientifique.

Ces pensées utilitaires m'ont guidé dans ce travail pour lequel j'ose réclamer la bienveillante attention des maîtres éminents auxquels je le soumets en témoignage de ma profonde reconnaissance.

ÉTUDE SOMMAIRE
DES ALCALOÏDES VÉGÉTAUX
CONSIDÉRÉS EN GÉNÉRAL.

On désigne sous le nom de bases organiques, bases végétales, bases naturelles, alcalis organiques, alcalis végétaux, alcaloïdes végétaux ou naturels, une classe de composés organiques dont le caractère principal consiste en ce qu'ils peuvent se combiner aux acides pour former des sels comme l'ammoniaque.

Historique. — C'est un chimiste français, Derosne, qui découvrit, le premier, en 1803, un principe cristallisable, extrait de l'opium, et dont il reconnut les propriétés alcalines. En 1804, Séguin et Sertuerner retirèrent de l'opium un nouveau composé cristallin; mais ils attribuèrent l'alcalinité de cette substance à l'ammoniaque et aux rétractifs basiques employés pour l'ex-

traction. Cette idée contribua à jeter l'ombre sur une découverte aussi importante, et ces premières données ne produisirent pas, dans le monde scientifique, la sensation qu'elles auraient dû exciter.

Ce fut en 1817 seulement que Sertuerner, reprenant ses expériences sur l'opium, démontra, dans un mémoire remarquable, que l'alcalinité de la substance extraite de cette matière lui est propre, qu'elle n'est pas due aux réactifs employés à la préparation. Cette démonstration capitale fixa l'attention des chimistes, et elle suffit à établir les droits de Sertuerner à la gloire de cette précieuse découverte.

A partir de ce moment, la science s'enrichit, avec une merveilleuse rapidité, de faits nombreux relatifs aux alcaloïdes naturels, et les travaux des chimistes les plus habiles font faire des progrès incessants à cette branche de la chimie organique. MM. Pelletier et Caventou, Robiquet, Laurent, Dumas, Liebig, Regnault, Bouchardat, etc., impriment la plus grande activité à des recherches si intéressantes, signalent les propriétés des alcaloïdes naturels connus, en découvrent de nouveaux, dont ils déterminent la composition élémentaire, les principales combinaisons, le mode d'extraction et de purification.

A côté de ces investigateurs, et peut-être dans un ordre d'idées plus rapproché des exigences de la vie pratique, des hommes éminents groupent les faits chimiques acquis, grâce auxquels la constatation des phénomènes d'intoxication devient méthodique et plus abordable. Les écrivains toxicologistes ont rendu sous ce rapport des services importants à l'humanité et à la science et, parmi eux, il convient de citer les noms

bien connus d'Orfila et Duvergié, de M. Bouis, dont l'enseignement à l'Ecole supérieure de pharmacie de Paris a contribué puissamment à la vulgarisation des saines idées relativement à la chimie pharmaceutique et à la toxicologie.

Les investigations scientifiques ne s'arrêtèrent pas encore à la recherche des alcaloïdes naturels et, bientôt, les chercheurs songèrent à reproduire les bases organiques par des moyens artificiels. La formation de l'urée, par la combinaison de l'acide cyanique et de l'ammoniaque avait été mise hors de doute par les expériences de M, Whoeler, et M. J. Liebig avait obtenu ensuite trois bases organiques artificielles, la *Mélamine*, l'*Ammélanine* et l'*Ammélide.* Les procédés et les méthodes se multiplièrent, et l'on parvint à produire une foule de bases nouvelles, parmi lesquelles on peut citer l'aniline comme ayant acquis une grande importance industrielle et commerciale. On peut dire aujourd'hui, sans trop s'avancer, que le seul desideratum du problème consiste dans la reproduction artificielle des alcaloïdes naturels employés par la médecine; mais les considérations relatives à cette idée sortant du cadre de ce travail, je m'empresse de couper court à cette digression pour revenir aux alcaloïdes produits par la nature végétale.

Propriétés générales des alcaloïdes naturels. — On peut diviser les alcaloïdes naturels en deux groupes assez nettement tranchés. Au premier groupe appartiennent les bases organiques liquides et volatiles sans décomposition; on range dans le second les bases solides et fixes.

On ne connaît, jusqu'à présent, que trois alcaloïdes naturels, liquides et volatils : la cicutine ou conine, la nicotine et la spartéine. Ces trois composés ne contiennent pas d'oxygène et sont formés seulement de carbone, d'hydrogène et d'azote. Toutes les autres bases naturelles sont solides et fixes; cependant, la cinchonine, solide, se volatise à une température peu élevée. Ces alcaloïdes sont quaternaires et sont formés de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote.

Les bases organiques présentent les caractères généraux des bases minérales, en ce sens qu'elles ramènent au bleu le papier de tournesol rougi par un acide et qu'elles verdissent le sirop de violettes. Il convient de remarquer, cependant, que cette propriété est quelquefois très-faible et pourrait passer inaperçue. Ainsi, la narcotine n'exerce aucune action sensible sur les couleurs végétales. Le véritable caractère de ces bases consiste dans la propriété qu'elles présentent de s'unir aux acides, même les plus énergiques, pour former des sels parfaitement définis et cristallisables, soumis aux lois générales de décomposition des sels. Cette saturation des acides se produit, d'ailleurs, sans élimination d'eau, exactement comme pour l'ammoniaque, en sorte que les éléments de la base et ceux de l'acide s'ajoutent simplement, suivant la remarque de M. E. Caventou (*Dictionnaire de chimie pure et appliquée*, par M. Ad. Wurtz).

De son côté, M. Regnault a fait voir que les bases organiques peuvent former des sels anhydres avec les hydracides, bien qu'elles conservent toujours un équivalent d'eau lorsqu'elles se combinent avec les oxaci-

des, ce qui complète l'analogie qu'elles présentent avec l'ammoniaque.

En ce qui concerne la forme cristalline des bases organiques, quelques-unes offrent l'état amorphe, mais la plupart cristallisent très-régulièrement.

En général, les alcaloïdes végétaux sont insolubles ou fort peu solubles dans l'eau. Ils sont, au contraire, presque tous solubles dans l'alcool. La quinine et la codéine sont très-solubles dans l'éther, pendant que la morphine, la cinchonine, la strychnine, la brucine sont insolubles ou peu solubles dans ce menstrue. Le chloroforme est un bon dissolvant d'un certain nombre d'alcaloïdes, tels que la quinine, la strychnine, la brucine et les carbures d'hydrogène liquides; des huiles grasses peuvent dissoudre certaines proportions de quelques bases organiques.

Les chiffres obtenus par M. Pettenkofer, relativement à la solubilité de certains alcaloïdes dans le chloroforme et l'huile d'olive, sont assez intéressants à connaître pour que la reproduction en soit utile; les voici, d'après les données insérées au *Répertoire de chimie pure* (1860):

Proportion de divers alcaloïdes dissoute dans 100 de

	CHLOROFORME.	HUILE D'OLIVE.
Morphine..............	0,57	0,00
Narcotine..............	34,17	1,25
Cinchonine............	4,31	1,00
Quinine...............	57,47	4,20
Strychnine............	20,09	1,00
Brucine..............	56,70	1,78
Atropine..............	51,19	2,62
Vératrine.............	58,49	1,78

Sous le rapport strict de la chimie pharmaceutique, on est en droit de conclure de ces chiffres que la solubilité des alcaloïdes dans l'huile d'olive est trop faible pour

qu'on puisse en tirer un parti avantageux et obtenir des liniments, des cérats, etc., d'un dosage précis. On obvie aisément à cet inconvénient par la méthode que M. Atfield a proposée dans le *Pharmaceutical Journal*, et qui a été reproduite dans le *Répertoire de chimie appliquée* (1863). Cette méthode consiste à combiner les alcaloïdes avec l'acide oléique. Les oléates obtenus sont insolubles dans l'eau, mais solubles dans l'alcool, et ils se mélangent en toute proportion avec les huiles grasses. Sans qu'il soit nécessaire de s'étendre sur ce point, on conçoit facilement que la médecine et la pharmacie sont ainsi pourvues d'un moyen très-pratique pour l'administration et la préparation des médicaments dans lesquels on juge à propos d'introduire une dose prévue d'un alcaloïde déterminé.

M. Atfield obtient les oléates d'alcaloïdes en triturant les bases bien sèches avec l'acide oléique et en faisant ensuite digérer à une douce chaleur.

La solubilité des sels d'alcaloïdes est assez variable ; les sulfates, les azotates, les chlorydrates, les acétates sont solubles dans l'eau, pour la plupart ; mais les tartrates, les oxalates, les gallates, les tannates sont insolubles ou très-peu solubles dans ce menstrue. Il vient d'être dit que les oléates sont également insolubles dans l'eau.

La saveur des alcaloïdes naturels est âcre et amère, et ils exercent, sur l'organisme, une action puissante, grâce à laquelle ils peuvent être employés comme des remèdes précieux, d'une haute activité, ou devenir des poisons violents et très-dangereux, selon la dose et les circonstances de leur ingestion.

Action des principaux réactifs sur les alcaloïdes naturels. — D'après un des analystes les plus appréciés de notre époque, M. R. Fresenius, professeur de chimie à Wiesbaden, « il est bien plus difficile de reconnaître et de séparer les alcaloïdes à l'aide des réactifs que de trouver la plupart des bases minérales. Pour beaucoup de bases organiques, les combinaisons ne sont pas assez insolubles pour permettre une séparation complète ; pour d'autres, les réactions ne sont connues que par leurs caractères extérieurs, mais on ne sait rien sur la cause qui les produit, et on ignore dès lors les circonstances qui peuvent les modifier ; enfin, pour beaucoup d'alcaloïdes, les réactions caractéristiques manquent complètement. »

Le même chimiste considère comme réactifs généraux des alcaloïdes ceux qui les précipitent tous ou *presque tous.* « Ils sont, par conséquent, dit-il, tous propres à essayer si un liquide renferme des alcaloïdes et peuvent servir à les séparer de leurs dissolutions ; toutefois, ils ne permettent pas de les distinguer les uns des autres, ou ils ne le font que d'une façon tout à fait secondaire. »

Parmi ces réactifs, M. Fresenius considère :

« Le chlorure de platine, la solution d'iode dans l'iodure de potassium, l'iodure double de potassium et de mercure, l'iodure double de potassium et de cadmium, l'iodure double de potassium et de bismuth, l'acide phospho-molybdique, l'acide phospho-antimonique, l'acide métatungstique et l'acide picrique. »

L'action de ces agents va être étudiée dans un instant d'après les données de l'auteur que je viens de citer, et je les compléterai par les observations empruntées au remarquable article de M. E. Caventou, inséré dans le

dictionnaire de chimie de M. Ad. Wurtz; mais, afin de coordonner logiquement les faits, je crois devoir examiner d'abord d'autres actions plus simples, au moins quant à la nature des agents employés.

Pouvoir rotatoire des alcaloïdes. — M. Bouchardat, auquel la chimie, la médecine et l'art pharmaceutique sont redevables de nombreux travaux et de recherches importantes, a fait connaître, le premier, l'action exercée par les alcaloïdes sur le plan de la lumière polarisée.

Voici quelques chiffres donnés par l'illustre professeur :

ALCALOÏDES.	DISSOLVANT.	TEMPÉRATURE.	POUVOIR ROTATOIRE.
Quinine.	Alcool.	+ 22°	= — 126°,7
Quinidine.		!	= + 250°,75
Cinchonine.	Alcool étendu d'acide chlorhydrique.	!	= + 19°,4
Cinchonidine.	Alcool.	+ 13°	= — 144°,61
Morphine.	Alcool étendu d'acide chlorhydrique.	!	= — 88°,04
Narcotine.	Alcool.	!	= — 130°.5
Codéine.	»	!	= — 118°,2
Narcéine.	»	!	= — 6°,7
Strychnine.	»	!	= — 132°,7
Brucine.	»	!	= — 61°,27
Igasurine.	»	!	= — 62°,9
Nicotine.	»	!	= — 93°,5

D'après M. Bouchardat, tous les alcaloïdes dévient à gauche le plan de polarisation du rayon lumineux,

à l'exception de la cinchonine et de la quinidine, qui le font dévier à droite. En général, le pouvoir rotatoire des bases diminue lorsqu'elles sont dissoutes en saturation dans un acide ; mais le pouvoir rotatoire de la quinine augmente dans cette même condition. La narcotine offre cette particularité de dévier à gauche le plan de la lumière polarisée lorsqu'elle est pure, et d'exercer une déviation dans le sens contraire lorsqu'elle est en combinaison avec les acides.

Action de la chaleur sur les alcaloïdes. — Lorsqu'on soumet les alcaloïdes naturels à l'action méthodique de la chaleur, on peut constater deux modes généraux suivant lesquels la décomposition s'effectue : certaines bases subissent d'abord la fusion et perdent ensuite leur azote sous forme de vapeurs ammoniacales; d'autres dégagent de l'eau, de l'hydrogène plus ou moins carboné, et se changent en d'autres bases de composition différente.

Action du chlore. — Lorsque l'on soumet une base organique à l'action du chlore, il se produit un phénomène de substitution, dans lequel la base perd de l'hydrogène qui est remplacé par du chlore, molécule pour molécule. A la place de la base primitive il se forme une chloro base et, dans cette base chlorée, 1, 2, 3 atomes de chlore se sont substitués à 1, 2, 3 atomes d'hydrogène. Le brome agit exactement de la même façon que le chlore et, dans ces réactions, il se produit de l'acide chlorhydrique ou de l'acide bromhydrique, aux dépens de l'hydrogène éliminé et d'une partie du chlore ou du brome.

Ces faits ont été mis en lumière par MM. Laurent et Dollfus, et ces observateurs ont constaté que les chlorobases et les bromobases de substitution sont incristallisables, qu'elles forment des sels bien définis et cristallisés, peu solubles dans l'eau et solubles surtout dans l'alcool chaud. Ces bases chlorées ou bromées sont constituées comme les alcaloïdes dont elles proviennent.

Action de l'iode. — Il existe une différenee essentielle entre l'action du chlore et du brome sur les alcaloïdes et celle de l'iode; en effet, ce dernier métalloïde semble se combiner aux bases organiques naturelles sans produire la soustraetion de l'hydrogène avee remplacement par l'iode. Les bases iodurées ou iodobases, sont ordinairement amorphes, mais quelques-unes cristallisent très-nettement, comme la codéine, la strychnine, la cieutine, la nieotine, iodurées.

On peut combiner les acides avec les bases iodurées, suivant M. Herapath, et les sels obtenus, très-solubles dans l'alcool, cristallisent facilement par simple refroidissement. Il convient cependant de noter que la base, dans ces combinaisons, est toujours plus ou moins modifiée dans ses caractères.

Pour préparer les iodobases, on broie l'alealoïde humide avec la moitié de son poids d'iode, puis la masse est traitée par l'aleool bouillant. La liqueur, rapidement filtrée, abandonne l'iodobase par refroidissement. On traite le dépôt eristallin par l'eau bouillante, qui enlève l'iodhydrate de la base primitive et laisse l'iodobase. Un autre procédé consiste à mélanger des disso-

lutions alcooliques concentrées de base et d'iode ; l'iodobase cristallise par évaporation spontanée.

Une réaction intéressante est produite sur les alcaloïdes naturels par les iodures d'éthyle et de méthyle. Il se forme un iodure éthylique ou méthylique de la base, lequel cristallise aisément et, si l'on soumet cette combinaison à l'action de l'oxyde d'argent en présence de l'eau, il se forme de l'iodure d'argent et un nouvel alcaloïde très-basique. Ce groupe de produits dérivés est remarquable par une grande solubilité dans l'eau et par la facilité avec laquelle cristallisent les combinaisons avec les acides.

Action de l'acide azoteux. — Cette réaction a été étudiée par M. Schützenberger, et elle conduit à la suroxydation des alcaloïdes naturels. On la produit en faisant chauffer le sulfate de l'alcaloïde traité avec de l'azotate de potasse en dissolution dans l'eau. Il se forme du sulfate de potasse; l'acide azoteux, mis en liberté, se décompose ; son azote se dégage et l'oxygène se porte sur la base séparée de sa combinaison avec l'acide sulfurique. C'est dans ces conditions que M. Schützenberger a obtenu l'oxyquinine, l'oxycinchonine, etc.

Action des alcalis. — Lorsqu'on traite un sel d'alcaloïde par la potasse, la soude, l'ammoniaque, les oxydes alcalino-terreux, ces bases s'emparent de l'acide du sel, et la base organique est mise en liberté. Cette réaction est générale. Mais si l'on fait chauffer les alcaloïdes naturels fixes avec de la potasse caustique, il y a décomposition, et il se sépare, le plus souvent, des bases volatiles, comme la quinoléine, etc.

Réactifs généraux des alcaloïdes. — Tous les spécialistes s'accordent à reconnaître les difficultés présentées par l'emploi des réactifs dans la recherche des alcaloïdes naturels. Un grand nombre de réactifs précipitent ces composés, il est vrai, mais les précipités ne donnent aucune certitude absolue, pour des raisons graves : 1° Ces précipités ne sont pas toujours insolubles ; 2° Les réactifs précipitent des composés autres que les alcaloïdes ; 3° Les précipités ne fournissent aucune donnée certaine sur la nature même de la base organique ; il peut se faire qu'ils soient formés par plusieurs bases unies au réactif précipitant et, même, on peut soupçonner la coexistence de principes minéraux qui seraient précipités en même temps que les alcaloïdes.

Sous la réserve commandée par ces observations, il est intéressant, pour le but de cette étude, d'indiquer les phénomènes produits sur les solutions d'alcaloïdes par les réactifs généraux (de M. Fresenius), en complétant, toutefois, ces données par quelques remarques indispensables.

Réaction du bichlorure de platine. — Les chlorhydrates des bases organiques, traités par le bichlorure de platine, donnent lieu à des combinaisons très-analogues au chlorure double de platine et d'ammoniaque. Ces composés sont, le plus ordinairement, fort peu solubles dans l'eau, mais, quelquefois, ils sont solubles et cristallisables. Pour arriver à les obtenir et à les séparer le plus complètement possible, M. Fresenius donne le conseil d'évaporer presque à sec les dissolutions additionnées d'une quantité suffisante de chlorure de pla-

tine, et de traiter le résidu par l'alcool. Les précipités de chlorure double sont d'un jaune plus ou moins foncé, floconneux ou cristallins, mais moins solubles dans l'eau que dans l'acide chlorhydrique.

Il ne ressort, de cette réaction, aucune certitude. Le bichlorure de platine précipite quelques alcaloïdes, mais d'autres restent en solution et, d'ailleurs, ce chlorure précipite également l'ammoniaque et la potasse de leurs combinaisons avec le chlore, en sorte que l'on ne peut déduire une affirmation nette, mais seulement une probabilité sur la constatation du précipité obtenu.

Réaction de l'iodure ioduré de potassium. — La dissolution d'iodure ioduré se prépare ordinairement en faisant dissoudre 40 grammes d'iodure de potassium dans un litre d'eau et, ensuite, 30 grammes d'iode. L'indication de M. Fresenius est peu précise. « Une dissolution d'iode dans une dissolution d'iodure de potassium (12,7 d'iode libre dans un litre) précipite les dissolutions des sels de tous les alcaloïdes. » En s'en rapportant à la formule ordinaire, on trouve qu'une telle solution devrait renfermer 16 gr. 93 d'iodure alcalin et 12,7 d'iode ; mais on peut parfaitement employer une solution contenant, par litre, 20 grammes d'iodure et 15 grammes d'iode, en conservant ainsi les proportions usuelles et diminuant la densité de moitié.

Les précipités floconneux, de couleur brune, se produisent et se séparent très-bien dans les liquides acidulés par l'acide sulfurique. Il se forme, dans cette réaction, une iodobase. En lavant le précipité, et le dissolvant ensuite dans l'acide sulfureux en solution dans l'eau, l'acide sulfureux décompose l'eau, passe à

l'état d'acide sulfurique, et transforme l'iode de l'iodobase en acide iodhydrique. Dans ces conditions, si l'on fait chauffer la solution au bain-marie, on chasse l'excès d'acide sulfureux et l'acide iodhydrique, et il reste en solution un sulfate de la base.

Dans le cas où le précipité d'iodobase serait accompagné de beaucoup de matières organiques, différentes des alcaloïdes, le chimiste allemand conseille de le faire dissoudre dans une dissolution étendue d'hyposulfite de soude, de filtrer la solution, et de précipiter une seconde fois par la solution d'iodure ioduré, pour agir ensuite comme il vient d'être dit.

Ce procédé est très-ingénieux et très-élégant; mais il ne semble pas qu'il satisfasse entièrement aux conditions du problème, en présence de la facilité avec laquelle l'iode précipite un grand nombre de matières organiques. En admettant que l'hyposulfite de soude ne dissolve pas la plupart des matières organiques qui accompagnent le précipité d'iodobase, on doit avouer que cet agent peut, cependant, dissoudre un certain nombre de substances étrangères, qui se retrouvent dans le second précipité. Ces observations n'ont pas d'autre but que de confirmer la nécessité d'isoler le sel d'alcaloïde ou la base même, et de ne pas se contenter d'une appréciation basée sur le précipité d'iodobase.

Réaction de l'iodure double de potassium et de mercure. — « Cet agent précipite les dissolutions des sels de tous les alcaloïdes. La couleur des précipités varie du blanc au blanc jaunâtre. Ils sont insolubles dans l'eau et dans l'acide chlorhydrique étendu. (Fresenius). »

« M. Winckler a indiqué, le premier, ce procédé (Buchner, *Répertoire de pharmacie*, t. XXXV, p. 57); plus tard, il fut recommandé de nouveau par M. de Planta-Reichnau (*Das verhalten der Alcaloïde gegen Regentien, Heidelberg, bei J. C. Mohr*, 1486); dans ces dernières années, M. Mayer a repris l'étude de ce réactif; il en a fait ressortir l'emploi avantageux, et l'extrême sensibilité » (*American repertory of pharmacy*, janv. 1863, t. XXXV, p. 20. — *Répertoire de chimie appliquée*, 1863, p. 102).

On l'obtient, en faisant dissoudre 13 gr. 546 de sublimé corrosif, et 49 gr. 00 d'iodure de potassium dans un litre d'eau distillée.

Un centimètre cube de cette solution précipite :

			Grammes.
1/10000	d'équivalent	d'aconitine	0,0267
1/20000	»	d'atropine	0,0143
1/20000	»	de narcotine	0,0213
1/20000	»	de strychnine	0,0167
1/20000	»	de brucine	0,0233
1/20000	»	de vératrine	0,0269
1/30000	»	double de morphine	0,0200
1/20000	»	de conicine	0,00416
1/40000	»	de nicotine	0,00405
1/60000	»	de quinine	0,0108
1/60000	»	de cinchonine	0,0102
1/60000	»	de quinidine	0,0120

« Pour que ce réactif donne de bons résultats, il faut avoir soin de verser la liqueur normale dans la solution qui renferme l'alcaloïde. La réaction se fait aussi bien dans des solutions acides, neutres, ou légèrement alcalines. D'après M. Bessler, ce moyen permettrait de séparer les alcaloïdes de l'ammoniaque (*Chem. Centralblatt*, 1856, n° 34). La présence de l'amidon, de la gomme, de l'albumine, du tannin, etc., n'empêche pas

la réaction de se produire. La sensibilité de l'iodure double de potassium et de mercure est si grande qu'il donne encore des réactions distinctes dans des solutions qui ne renferment que 1/60,000 de narcotine 1/125,000 de nicotine, 1/150,000 de strychnine, 1/150,000 de brucine, etc. » (M. E. Caventou, art. *Alcaloïdes* du *Dict. de chimie pure et appliquée*, de M. Ad. Wurtz.)

Est-il bien certain que l'iodure double de potassium et de mercure ne précipite que les alcaloïdes ? Cette question vient naturellement à l'esprit et il ne semble pas que les faits d'expérience soient assez nombreux pour la résoudre par l'affirmative. Comme le dosage des alcaloïdes dépend de cette condition rigoureuse, il est permis de croire que les chiffres reproduits plus haut n'ont été obtenus que sur des dissolutions pures, préparées spécialement. Or, ce n'est pas cette circonstance qui se présente habituellement à l'analyste, et les dissolutions qu'il a à traiter contiennent presque toujours des matières étrangères fort complexes, qui ne permettent pas de croire à la possibilité d'un dosage direct, avant que les alcaloïdes aient été isolés à l'état de sels, aussi purs que possible, et précipités de nouveau. D'autre part, rien ne différencie les alcaloïdes dans des précipités de ce genre, et il peut se faire que l'on se trouve en présence d'une seule base organique, ou de plusieurs alcalis de ce groupe, en sorte qu'il sera toujours indispensable de former des sels avec les précipités, d'isoler et de séparer les bases, à défaut des sels eux-mêmes, et d'en étudier les caractères différentiels. Il ne peut donc résulter au plus de la réaction obtenue que la certitude de la présence d'alcaloïdes quelconques, dans une proportion à peu près inconnue, sans que l'on

puisse en déduire de conclusions rigoureuses quant à l'analyse qualitative ou quantitative de ces alcaloïdes.

Ces observations s'appliquent nécessairement à tous les réactifs généraux employés pour la précipitation des alcaloïdes, et elles font suffisamment comprendre que cette précipitation ne doit être considérée que comme un travail préparatoire.

Réaction de l'iodure double de potassium et de cadmium. — La dissolution de cet iodure se prépare selon M. Fresenius, « en mettant de l'iodure de cadmium, jusqu'à saturation, dans une solution concentrée bouillante d'iodure de potassium, et ajoutant un volume égal d'une dissolution d'iodure de potassium, saturée à froid. La liqueur concentrée peut se garder, mais non celle qui est étendue. »

Ce réactif précipite les dissolutions salines de tous les alcaloïdes, même lorsqu'elles sont étendues, quand elles sont acidulées par l'acide sulfurique. Les dépôts, blancs et floconneux, prennent bientôt l'état cristallin, au moins en partie, et ils se décomposent facilement quand on les abandonne à eux-mêmes. Ils sont peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, très-solubles dans l'alcool et dans un excès de réactif. On peut extraire les alcaloïdes des précipités non décomposés en les plaçant dans l'eau, en présence d'un alcali ou d'un carbonate alcalin, et en agitant le liquide avec un dissolvant approprié, qui ne soit pas miscible à l'eau, comme l'éther, la benzine, l'alcool amylique, le chloroforme, etc.

Réaction de l'iodure double de potassium et de bismuth. — Cette réaction a été étudiée par M. Dragendorf. L'io-

dure double se prépare en faisant dissoudre à chaud l'iodure de bismuth dans une solution concentrée d'iodure de potassium. On filtre chaud et l'on ajoute un volume égal d'une dissolution d'iodure de potassium saturée à froid. Le liquide concentré se conserve bien, mais il s'altère quand il est étendu. Dix centimètres cubes d'eau, acidulés par cinq gouttes d'acide sulfurique, ne doivent pas fournir de trouble par une ou deux gouttes de ce réactif.

Il semble utile de noter le mode de préparation de l'iodure de bismuth. On obtient ce produit (triiodure) en faisant chauffer 32 parties de trisulfure de bismuth mélangé avec 47 p. 5 d'iode. La masse fond aisément, le soufre du sulfure se dégage et il est remplacé par l'iode. L'iodure se sublime et va se condenser dans les parties les plus froides de l'appareil. On le purifie par une seconde sublimation, et on le fait dissoudre en proportion équivalente dans la solution d'iodure de potassium.

Si l'on verse goutte à goutte ce réactif dans une dissolution d'un sel d'alcaloïde, acidulée par l'acide sulfurique, dans la proportion de cinq gouttes d'acide pour 10 c. cubes de solution saline, il se forme un précipité orangé avec la plupart des alcaloïdes. Les dissolutions salines de vératrine sont à peine troublées. Les précipités qui se produisent dans les dissolutions de morphine, de narcotine, de quinine, de cinchonine, de strychnine, de brucine, d'atropine, de nicotine, de conine, s'agglomèrent par la chaleur, se dissolvent par une longue ébullition, et précipitent de nouveau par le refroidissement ; mais ils ne se séparent pas en totalité dans cette nouvelle précipitation.

Ces précipités ne sont pas cristallins, et l'on peut en extraire les alcaloïdes en agissant comme il a été dit pour les précipités du réactif précédent.

On ne conçoit pas trop, à vrai dire, l'utilité des deux dernières réactions qui viennent d'être indiquées en présence de celles de l'iodure double de potassium et de mercure et de l'iodure ioduré de potassium. La préparation de ce dernier est facile, la réaction s'étend à tous les alcaloïdes et elle s'obtient plus aisément que celle de l'iodure double de potassium et de bismuth. Ne serait-ce pas ici le cas d'appliquer une critique bien connue et de dire que, en présence de moyens si multiples, on a quelque raison de ne croire à aucune ? Ce ne sont pas les agents qui manquent pour la précipitation des alcaloïdes, mais bien les réactifs précis, qui immobiliseraient tel alcaloïde seulement et pas autre chose. Il ne semble pas que ce desideratum puisse être atteint avec les données actuelles.

Réaction de l'acide phospho-molybdique. — « La dissolution d'acide phospho-molybdique est précipitée par les solutions de tous les alcaloïdes, même en très-petite quantité. Les précipités sont jaune clair, jaune d'ocre, jaune brun, insolubles, ou très-peu solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides minéraux étendus, sauf l'acide phosphorique; ils sont surtout insolubles dans l'acide azotique étendu, surtout si ce dernier contient un peu de réactif; l'acide acétique froid est aussi presque sans action, mais, à chaud, il les dissout. Les précipités se dissolvent facilement dans les alcalis caustiques ou carbonatés, la plupart du temps avec séparation de l'alcaloïde. En agitant la dissolution addi-

tionnée d'alcali avec un dissolvant convenable (éther, alccool amylique, benzine, etc.) on peut séparer l'alcaloïde (Fresenius). »

Pour préparer l'acide phospho-molybdique, « on précipite la dissolution azotique du molybdate d'ammoniaque avec le phosphate de soude ordinaire, on lave bien ce précipité, on le met en suspension dans l'eau et on le chauffe avec une solution de carbonate de soude jusqu'à dissolution complète. On évapore la dissolution jusqu'à siccité, on chauffe le résidu au rouge. Quand la réduction est commencée, on l'humecte avec de l'acide azotique et on le chauffe de nouveau au rouge. On le chauffe alors avec de l'eau et on le dissout en ajoutant de l'acide azotique de façon que celui-ci domine fortement. Avec une partie du résidu on prépare dix parties de la solution. Celle-ci, de couleur jaune d'or, doit être préservée des vapeurs ammoniacales. »

On voit que cette indication du même auteur conduit à obtenir du phospho-molybdate de soude, fortement acidulé par l'acide azotique, mais que l'action de ce réactif est masquée par l'ammoniaque, qu'il précipite également. On ne saurait donc l'accepter comme réactif général des alcaloïdes, dans les cas, fort nombreux, où l'on peut avoir de l'ammoniaque en présence.

Réaction de l'acide phospho-antimonique. — On obtient ce réactif en versant goutte à goutte du perchlorure d'antimoine dans une solution aqueuse d'acide phosphorique. La précipitation est très-sensible d'après M. Schulze, qui a constaté de légers précipités dans des solutions ne renfermant que 1/5,000 de quinine, de

cinchonine, de brucine, de vératrine, ou d'atropine. Il se forme un trouble dans des solutions qui ne renferment que 1/25,000 de strychine, d'aconitine, de nicotine.

D'après M. Fresenius, ce réactif est le plus délicat pour l'atropine, mais il est moins sensible que l'acide phospho-molybdique, surtout pour la nicotine et la conine. Il ne précipite pas la caféine et, comme le précédent, il précipite l'ammoniaque. Les précipités sont généralement floconneux et blanchâtres. Celui de brucine seul est rose rouge; il se dissout à chaud et, par le refroidissement, il se sépare de nouveau du liquide qui reste coloré en rouge cramoisi intense.

Réaction de l'acide métatungstique. — Cet acide produit des précipités blancs, floconneux, dans les dissolutions de tous les alcaloïdes, et la sensibilité en est telle que des solutions acides, qui ne renferment que 1/200,000 de quinine ou de strychnine, sont nettement troublées, et fournissent un dépôt floconneux en vingt-quatre heures. La réaction obtenue est identique, quand on se sert d'acide métatungstique (Tu^3O^9), ou d'un métatungstate acidulé par un acide minéral, ou de tungstate de soude, additionné d'acide phosphorique; mais il est bon de prêter attention à cette circonstance que les tungstates alcalins sont seuls solubles et que, par conséquent, ce réactif peut précipiter les bases métalliques en même temps que les alcaloïdes.

Réaction de l'acide picrique. — Cet acide précipite presque tous les alcaloïdes, même quand les liqueurs sont assez étendues et en présence d'un excès d'acide

sulfurique. Les précipités sont jaunes et insolubles dans un excès du réactif, mais les dissolutions de morphine et d'atropine ne sont précipitées que dans les liqueurs neutres et concentrées, et les précipités disparaissent quand on ajoute de l'eau. La caféine et la pseudo-morphine ne sont pas précipitées.

Réaction de l'acide tannique. — Il est digne de remarque que M. Fresenius n'ait pas rangé l'acide tannique parmi les réactifs généraux des alcaloïdes, quoiqu'il précipite tous ces corps dans des conditions faciles à établir. La plupart des autres observateurs se bornent presque à en faire mention.

Le tannin précipite même la digitaline (dont l'action vénéneuse est assez connue) bien que cette substance ne soit pas alcaline, mais il ne précipite pas la picrotoxine qui paraîtrait plutôt devoir être rangée parmi les acides que dans le groupe des corps neutres.

Comme ce réactif peut être remplacé par une simple infusion de noix de galle, qu'il est toujours facile de préparer extemporainément, il évite l'emploi de préparations minutieuses et peut rendre les mêmes services.

En général, l'albumine, le sucre, plusieurs matières organiques, mais, surtout, l'acide tartrique, masquent les réactions de plusieurs réactifs sur les alcaloïdes. La réaction du tannin ou de l'infusion de noix de galle n'a pas lieu en présence de l'acide tartrique, mais tous les alcaloïdes sont précipités par ce réactif, lorsqu'on neutralise l'acide par l'ammoniaque. Il importe cependant de ne pas introduire un excès

d'alcali volatil qui offre la propriété de redissoudre le tannate de brucine.

D'autre part, les tannates de nicotine, de conine, de morphine, de cinchonine, sont assez solubles dans l'acide chlorhydrique faible; le tannate de morphine se dissout dans la plupart des acides ; les tannates de quinine et de brucine sont solubles dans l'acide acétique. Ce dernier et celui d'atropine sont solubles dans l'ammoniaque. De ces observations, il résulte la nécessité d'agir avec l'acide tannique sur des liqueurs neutres, ou, mieux, d'employer le tannate d'ammoniaque pour la précipitation des alcaloïdes. A l'aide de cette précaution, il n'est pas nécessaire de neutraliser les solutions, et la précipitation est aussi régulière qu'on puisse le désirer. Les solutions doivent être, en général, assez concentrées.

On peut toujours retirer l'alcaloïde des tannates précipités. Pour cela il suffit de faire bouillir le tannate, lavé, avec un sel métallique, dont l'acide puisse former un sel soluble avec la base, et dont le radical forme un tannate insoluble. Tous les acétates d'alcaloïdes étant solubles, et le tannate de chaux étant insoluble, l'emploi de l'acétate de chaux est indiqué pour opérer cette séparation. On obtient de l'acétate d'alcaloïde, dont on peut facilement précipiter la base, pour la dissoudre ensuite dans un menstrue approprié.

RÈGLES GÉNÉRALES

POUR L'EXTRACTION DES ALCALOÏDES

L'examen de cette question est sérieux, car, de quelque côté que l'on veuille diriger l'investigation, on sent l'absence d'une méthode générale, remplacée, tant bien que mal, par des procédés. Et certes, il y a loin, de cette simple énonciation d'un fait, à la moindre intention de critique à l'égard des savants chimistes qui se sont occupés de cette recherche. On est obligé d'admettre que les précautions les plus minutieuses ont été employées, avec une extrême sagacité, pour surmonter les difficultés présentées par des opérations fort complexes, dans lesquelles on aurait à redouter la destruction ou l'altération des alcaloïdes. Ce n'est donc pas un blâme que je formule dans cette appréciation générale, loin de là, mais bien plutôt l'expression d'un desideratum, dont l'importance ne saurait échapper aux observateurs.

Il ne semble pas, cependant, que le problème soit insoluble, et la possibilité de le résoudre s'accuse plus nettement à mesure que l'on débarrasse la question des impédiments dont elle est entourée. En fait, les bases organiques se trouvent rarement à l'état libre dans les tissus végétaux; « on les trouve combinées avec les acides chlorhydrique, malique, lactique, acétique, ou avec des acides particuliers, comme l'acide méconique ou l'acide quinique, qu'on ne trouve que dans l'opium ou les quinquinas (Pelouze et Frémy). »

Il résulte de ces faits que, si l'on traite la matière organique, à l'ébullition, par de l'eau acidulée par l'acide

chlorhydrique, il se peut faire que les sels de la base cherchée soient décomposés et transformés en chlorhydrates, pendant que les acides naturels seront mis en liberté; mais, dans tous les cas, les bases libres passeront à l'état de chlorhydrates solubles. Si les sels ne sont pas décomposés par l'acide chlorhydrique, ils n'en resteront pas moins à l'état soluble, et la matière, convenablement épuisée, abandonnera à la liqueur la totalité des sels d'alcaloïdes naturels, et du chlorhydrate nouvellement formé. Un premier résultat sera ainsi obtenu, celui d'avoir isolé les bases dans une dissolution saline aqueuse, plus ou moins impure, et il ne s'agira plus que d'opérer la décomposition du sel ou des sels existant dans la dissolution, pour faire passer les bases sous telle forme que l'on jugera convenable.

Si, par exemple, dans la dissolution moyennement concentrée, on verse une solution de tannate d'ammoniaque, la base de ce dernier sel s'unira à l'acide chlorhydrique et aux acides organiques pour former des sels solubles, tandis qu'il se formera un tannate ou des tannates d'alcaloïdes, dont l'insolubilité ou la presque insolubilité permettra la séparation. Il ne restera plus, dès lors, qu'à transformer les tannates en sels solubles que l'on peut purifier, si l'on veut, par cristallisation, mais dont la base est toujours précipitable par l'ammoniaque ou les alcalis, et toujours soluble dans un menstrue approprié.

Ces considérations sommaires me permettent d'exposer une méthode d'extraction qui peut être appliquée, en outre, à la recherche des alcalis organiques dans les cas d'empoisonnement, et au dosage de ces principes; mais je dois renvoyer la description et la discussion de

cette méthode à plus tard, lorsque j'aurai résumé les données fournies actuellement par la science au sujet des bases naturelles.

On emploie divers procédés pour l'extration des bases organiques selon qu'elles sont volatiles ou fixes et, encore, suivant qu'elles sont insolubles ou solubles dans l'eau.

Premier cas. — *Extraction des bases organiques volatiles.* « Quand la base organique est volatile, on distille le végétal avec excès de potasse ou de chaux. La base qui passe à la distillation est purifiée en l'engageant dans des combinaisons salines. La base volatile ainsi obtenue est ordinairement mêlée à de l'ammoniaque. Pour bien séparer, on sature le mélange avec de l'acide oxalique ou de l'acide sulfurique et l'on évapore à siccité ; on reprend le dépôt par l'alcool, qui ne dissout que le sulfate ou l'oxalate de l'alcali organique, qu'on peut ainsi obtenir pur par évaporation et cristallisation. Le sel est ensuite mêlé à une dissolution de potasse et à un égal volume d'éther ; il se produit deux couches ; celle qui est en dessus est une dissolution éthérée de l'alcali organique. Ce liquide, distillé dans une cornue, laisse dégager l'éther et les dernières traces d'ammoniaque : l'alcali reste dans la cornue et peut-être lui-même distillé en dernier lieu pour être obtenu parfaitement pur (Pelouze et Frémy). »

Bien que très-rationnel en apparence, et en tant qu'il s'applique à l'extraction d'alcaloïdes dont les propriétés sont déjà connues, ce procédé donne lieu à une observation que je crois devoir présenter ici. N'est-il pas à craindre que l'on produise une décomposition partielle

des bases en les soumettant à la chaleur en présence d'un excès de chaux ou de potasse? L'action bien connue de la chaux sodée sur les matières azotées démontre que ces substances perdent leur azote, sous forme d'ammoniaque, lorsqu'on les traite à chaud par ce réactif, et il me semble bien difficile d'admettre que les bases azotées volatiles échappent seules, d'une manière complète, à cette décomposition. Dans tous les cas, il vaudrait mieux recourir à un procédé plus sûr, au moins pour la première phase de l'opération, et il est de règle, pour l'extraction des principes immédiats, d'éviter l'emploi des agents qui peuvent en déterminer la décomposition ou la transformation.

Dans les conditions du procédé, le reste des opérations ne soulève aucune objection grave, mais je pense que le point sur lequel je viens d'appeler l'attention est loin d'être sans importance, surtout si l'on se propose de rechercher les bases volatiles inconnues qui peuvent exister dans une matière végétale donnée. On sait, en effet, que la distillation des bases fixes avec la potasse suffit pour déterminer la production de bases volatiles artificielles, et rien ne démontre que les bases volatiles ne soient pas altérables dans des conditions similaires.

On trouverait donc plus de sécurité dans l'adoption d'une méthode différente qui aurait pour base la transformation des alcaloïdes volatils en sels cristallisables, desquels il serait facile d'extraire les alcaloïdes inaltérés. La méthode générale dont j'ai esquissé les données serait parfaitement applicable à l'extraction des bases naturelles volatiles, et elle n'exposerait à aucun danger d'altération.

Deuxième cas. — *Extraction des bases naturelles fixes.* On admet deux circonstances dans ce cas spécial : ou les bases sont insolubles dans l'eau, ou elles sont solubles dans ce menstrue.

Extraction des alcaloïdes fixes insolubles dans l'eau. — Lorsque les alcaloïdes sont insolubles, c'est-à-dire dans la condition qui se présente le plus habituellement, on traite la matière, à plusieurs reprises, par l'eau acidulée, jusqu'à épuisement ; les liqueurs sont réunies et filtrées, et l'on y ajoute assez de chaux ou de magnésie pour saturer entièrement les acides et précipiter la base. Il faut employer un léger excès du réactif précipitant. Le dépôt, séparé des eaux-mères et lavé, est soumis à une dessiccation ménagée, puis on le pulvérise et on le traite par l'alcool, l'éther, ou tout autre menstrue approprié, tel que le chloroforme, l'alcool amylique, etc., qui dissout la base et la laisse déposer sous forme cristalline, par une évaporation lente, ou par distillation à une faible chaleur.

Si la base obtenue n'est pas pure, on la dissout dans l'acide chlorhydrique, ou l'acide sulfurique étendu, on décolore la solution par le charbon animal, on précipite de nouveau par un alcali, et l'on fait subir à la base une seconde cristallisation dans le menstrue dissolvant.

Ce procédé général est à peu près celui qui a été indiqué par MM. Pelletier et Caventou, et qu'il me semble utile de rappeler en reproduisant le résumé qui en a été indiqué dans le dictionnaire de M. Wurtz. La marche conseillée par ces observateurs « consiste à épuiser les végétaux réduits en poudre grossière par des décoctions successives faites avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique

ou par l'acide chlorhydrique; après le refroidissement des liqueurs, qu'on a eu le soin de passer sur une toile, on ajoute un lait de chaux ou de magnésie, par petites portions et en léger excès. On précipite ainsi l'alcaloïde et les matières colorantes, qui forment des laques insolubles avec la chaux ou la magnésie. Quand on emploie l'acide sulfurique et la chaux, ce précipité contient en même temps l'excès de chaux et du sulfate de chaux. Il est recueilli sur une toile; on le fait égoutter; puis, on le soumet à une pression graduée. Le tourteau séché à l'étuve et pulvérisé est ensuite épuisé par l'alcool, en vase clos et au bain-marie.

« La solution alcoolique, filtrée et concentrée par la distillation, laisse cristalliser l'alcaloïde; mais dans cet état, l'alcaloïde est loin d'être pur; pour l'obtenir tel, on le redissout dans l'eau à l'aide d'un acide et on décolore cette dissolution par le charbon animal. On filtre la liqueur, et la dissolution est précipitée de nouveau par un alcali. En le redissolvant dans l'alcool, on obtient l'alcaloïde cristallisé et dans un état assez voisin de la pureté.

Quelquefois on se contente de décolorer convenablement, par le charbon, la solution alcoolique qui a servi à enlever l'alcaloïde du tourteau; dans ce cas, on filtre la solution avant de distiller l'alcool.

« On remplace quelquefois la magnésie ou la chaux par le carbonate de soude, la potasse ou l'ammoniaque. »

Telles sont les principales conditions du procédé classique; mais tel qu'il est, ce procédé offre divers inconvénients contre lesquels on doit se prémunir. Il est bon, en premier lieu, de proscrire l'emploi de la chaux, lorsqu'on a traité la matière par l'acide sulfurique faible,

parce que, dans ce cas, le sulfate de chaux augmente inutilement la masse du tourteau, et que l'on se trouve conduit à se servir d'une très-grande quantité d'alcool pour le lavage et l'épuisement de la matière. D'autre part, la décoloration par le charbon animal produit une perte notable, par suite de la propriété que présente ce charbon d'absorber et de retenir les alcaloïdes en proportion très-sensible. Il serait préférable de purifier la base en la faisant entrer dans une combinaison saline, que l'on ferait cristalliser plusieurs fois au besoin, dont on précipiterait ensuite l'alcaloïde, qui serait purifié par les cristallisations nécessaires dans le menstrue convenable.

Là encore, on a à se demander pourquoi l'alcool est indiqué en général comme dissolvant, lorsque plusieurs bases sont beaucoup moins solubles dans ce liquide que dans l'éther, le chloroforme ou l'alcool amylique. Il paraît nécessaire de restreindre la donnée du procédé, et d'employer le menstrue dont un essai préalable aura démontré l'utilité.

Il a été proposé de mélanger avec de la chaux la matière végétale réduite en poudre grossière. Le mélange, traité par l'alcool bouillant, abandonne à ce liquide l'alcaloïde, qui cristallise à l'état impur par évaporation. Ce procédé semble être plus rapide que le précédent; mais, comme l'alcool a pu dissoudre un grand nombre de substances étrangères, la purification de l'alcaloïde demande des soins plus minutieux.

Traitement par le sel de plomb. — MM. Pelletier et Caventou ont également conseillé de précipiter par le sous-acétate de plomb les solutions acidules aqueuses

provenant de l'épuisement de la matière végétale. Le précipité qui se forme est une combinaison de plomb avec les acides naturels, l'acide employé, les matières gommeuses et les substances colorantes, etc. La base végétale reste dans la liqueur à l'état d'écétate, avec un excès de sel de plomb, dont on sépare le métal à l'état de sulfure par un courant d'acide sulfhydrique. On filtre et la liqueur abandonne, après évaporation, des cristaux impurs d'acétate de l'alcaloïde. Ces cristaux sont redissous dans l'eau, et la dissolution, précipitée par un alcali, abandonne l'alcaloïde, que l'on fait cristalliser dans un menstrue convenable.

Ce procédé me paraît plus correct et plus élégant que le procédé général relaté plus haut. Le résultat est beaucoup plus pur et il est obtenu d'une manière plus simple.

Extraction par l'ammoniaque. — En partant de cette donnée que la plupart des alcaloïdes sont insolubles dans l'ammoniaque, on a conseillé de traiter les matières végétales par déplacement, à l'aide de la dissolution d'ammoniaque, jusqu'à ce que les produits liquides passent tout à fait incolores. Les bases faisant partie des matières indissoutes, on traite la masse de celles-ci par l'eau, acidulée à l'aide de l'acide sulfurique, jusqu'à épuisement; on fait cristalliser la solution de sulfate et l'on purifie le sel obtenu, pour en extraire l'alcaloïde par l'action d'un alcali et la cristallisation dans un menstrue convenable.

Ce procédé conduit à des pertes appréciables, la plupart des alcaloïdes étant un peu solubles dans l'ammoniaque, ou plutôt dans les solutions de sels ammonia-

caux. Il se forme, en effet, des sels doubles aisément solubles.

Extraction par le chloroforme. — Dans une décoction refroidie et filtrée de la matière végétale, on ajoute du chloroforme et un excès de potasse caustique; puis on agite vivement à plusieurs reprises. On laisse reposer, et le chloroforme se sépare en entraînant l'alcaloïde dissous. La dissolution décantée, évaporée à l'air libre, ou soumise à la distillation, laisse disposer la base cristallisée presque pure. On pourrait encore obtenir l'alcaoïde en agitant la solution de chloroforme avec un peu d'eau acidulée qui enlève la base à l'état de combinaison saline.

Extraction par le tannin. — On précipite par le tannin la décoction aqueuse de la plante. Le dépôt est formé de tannates divers parmi lesquels celui de l'alcaloïde. On lave ce dépôt, on le fait égoutter et on le mêle avec de la potasse caustique, puis, on l'agite avec de l'éther, qui enlève la base. Il est préférable d'éviter l'action de la potasse et d'employer l'oxyde de plomb humide, pour enlever l'acide du tannate. Après quelques heures de contact, le mélange est séché à l'étuve, puis traité par l'éther ou le chloroforme. On obtient ainsi l'alcaloïde impur que l'on purifie ensuite par les moyens connus.

Je dirai plus loin comment je comprends l'emploi du tannin pour l'extraction des bases naturelles et, pour cette raison, je crois devoir m'abstenir, présentement, d'apprécier le procédé que je viens de mentionner.

Extraction des alcaloïdes fixes solubles dans l'eau. — Lorsque les bases organiques sont solubles dans l'eau,

leur extraction présente beaucoup plus de difficultés. On forme des sels cristallisables qu'on purifie, et l'on précipite l'acide qui se trouve uni à la base (Pelouze et Frémy). »

Cette donnée laisse beaucoup de vague et d'incertitude dans l'esprit, et il importe, sans préjuger la valeur du procédé, d'en mieux préciser les termes. On fait un épuisement de la plante par des décoctions successives, à l'aide de l'eau acidulée par l'acide sulfurique ou l'acide oxalique. On concentre, pour obtenir le sulfate ou l'oxalate cristallisé, et les cristaux sont purifiés par une seconde cristallisation. On les fait dissoudre dans l'eau et on les décompose par la chaux pure en lait. Le liquide filtré est concentré à cristallisation, et les cristaux sont dissous et cristallisés de nouveau dans l'alcool, l'éther, ou le chloroforme, suivant les circonstances.

LISTE DES PRINCIPAUX ALCALOÏDES NATURELS.

On n'a pas encore établi les formules chimiques d'un grand nombre d'alcaloïdes naturels; aussi, la liste suivante est-elle nécessairement peu satisfaisante, et je ne la reproduis que dans le but de compléter, autant que possible, l'ensemble des notions acquises sur les bases organiques végétales.

Alcaloïdes des Berbéridées.

Berbérine	$C^{42} H^{20} O^{11} Az.$	Observée par	Kemp.
Oxyacanthine	$C^{42} H^{18} O^{9} Az.$	—	Orfila.

Alcaloïde des Bytnériacées.

Théobromine	$C^{7} H^{4} O^{2} Az^{4}$	—	Woskresensky.

Alcaloïdes des Colchicacées.

Colchicine	?	Observée par	Geiger et Hesse, Pelletier et Caventou.
Jervine	$C^{30} H^{35} O^{3} Az^{2}$	—	Simon.
Sabadilline	$C^{10} H^{14} O^{6}$ Az.	—	Couerbe.
Vératrine	$C^{34} H^{22} O^{6}$ Az.	—	Pelletier et Caventou, Meissner.

Alcaloïde des Laurinées.

Bébéérine	$C^{35} H^{20} O^{6}$ Az.	—	Rodie.

Alcaloïde des Légumineuses.

Spartéine	$C^{16} H^{26}$ Az. ?	—	Stenhouse.

Alcaloïde des Ménispermées.

Pélosine	$C^{38} H^{21} O^{6}$ Az.	—	Wiggers.

Alcaloïdes des Fumariacées.

Corydaline	$C^{34} H^{21} O^{10}$ Az.	—	Wackenroder.
Fumarine	?	—	Peschier.
Sanguinarine	?	—	Dana. Schiel.

Alcaloïdes des Ombellifères.

Chœrophylline	?	—	Pollstorf.
Conine ou conicine	$C^{16} H^{16}$ Az.	—	Gieseke. Geiser.
	$C^{16} H^{15}$ Az.	—	Brandes.
Cynapine..			

Alcaloïdes des Papavéracées.

Codéine.......	$C^{34} H^{19} O^{5}$ Az.	—	Robiquet.
	$C^{34} H^{20} O^{5}$ Az.		
Morphine......	$C^{34} H^{19} O^{6}$ Az.	—	Seguin.
		—	Derosnes.
	$C^{34} H^{18} O^{6}$ Az.	—	Sertuerner.
Narcéine	$C^{28} H^{20} O^{12}$ Az.	—	Pelletier.
Narcogénine	$C^{36} H^{19} O^{6}$ Az.	—	Blyth.
Narcotine	$C^{46} H^{25} O^{14}$ Az.	—	Derosne.
	$C^{46} H^{25} O^{14}$ Az.		
Papavérine	$C^{4} H^{21} O^{8}$ Az.	—	Merck.
Porphyroxine	?	—	Merck. Riegel.
Pseudo-morph.	$C^{27} H^{18} O^{2}$ Az.	—	Pelletier.
Thébaïne	$C^{38} H^{21} O^{6}$ Az.	—	Thiboumery.
Chélérythrine	?	—	Probst et Polex.
Chélidonine	$C^{40} H^{20} O^{6} Az^{3}$.	—	Godefroy.

Glaucine	?	Observée par	Probst.
Glaucopicrine	?	—	»

Alcaloïdes des Péganums.

Harmaline	C^{27} H^{14} O^2 Az^2	—	Goebel.
Harmine	C^{27} H^{12} O^2 Az^2	—	Fritsche.
Porphyahrrmine	?	—	Goebel.

Alcaloïdes des Pipéritées.

Pipérine	C^{70} H^{37} O^{10} Az. / C^{34} H^{19} O^6 Az.	—	Oerstedt.

Alcaloïdes des Renonculacées.

Aconitine	C^{60} H^{47} O^{14} Az.	—	Hesse et Geiger.
Delphine	?	—	Lassaigne et Feneulle.

Alcaloïdes des Rubiacées.

Aricine	C^{46} H^{27} O^3 Az. / C^{20} H^{12} O^3 Az.	—	Pelletier et Coriol.
Cinchonine	C^{38} H^{24} O^2 Az^2. / C^{38} H^{24} O^2 Az^2.	—	Gomez, Pelletier et Caventou. Laurent.
Cinchonidine	C^{20} H^{12} O Az.	—	Winckler.
Quinine	C^{20} H^{12} O^2 Az. / C^{38} H^{22} O^4 Az. / C^{38} H^{24} O^4 Az^2.	—	Pelletier et Caventou. Laurent.
Quinidine	C^{20} H^{12} O^2 Az 2HO.	—	Henry et Delondre.
Pitoxine	?	—	Peretti.
Pseudo-quinine	?	—	Mengarduque.
Paricine	?	—	Winckler.
Blanquinine	?	—	Mill.
Emétine	?	—	Pelletier et Caventou.
Caféine ou Théine	C^8 H^5 O^2 Az^2.	—	Runge.
	C^{16} H^{10} O^3 Az^4.	—	Payen.

Alcaloïdes des Solanées.

Atropine	C^{34} H^{23} O^6 Az.	—	Mein, Geiger et Hesse.
Belladonine	?		
Capsicine	?	—	Braconnot. Witting.
Daturine	C^{34} H^{23} O^6 Az. (?)	—	Geiger et Hesse.
Stramonine	?	—	Trommsdorff.
Hyoscyamine	?	—	Geiger et Hesse.

Nicotine	$C^{20}H^{14}Az^{2}$	Observée par	Reimann et Posselt.
Solanine	$C^{84}H^{68}O^{28}Az$.	—	Desfosses.

Alcaloïdes des Strychnées.

Brucine	$C^{46}H^{26}O^{8}Az^{2}$	—	Pelletier et Caventou.
Curarine	?	—	Boussingault et Roulin.
Strychnine	$C^{44}H^{24}O^{8}Az^{2}$	—	Pelletier et Caventou.
Igasurine	?	—	Desnoix.

Autres alcaloïdes signalés par divers observateurs.

Agrostemmine (*Agrostemma Githago*).	Schulze.
Anthémine (*Anthemis arvensis*).	
Apirine (*Cocos lapidea*).	Bizio.
Asarine (*Asarum Europeum*).	
Azadirine (*Melia Azedarach*).	
Buxine (*Buxus sempervirens*).	Fauré.
Caparine (*Caparus guianensis*).	Boullay, Petroz et Robinet.
Castine (*Vitex agnus castus*).	Landerer.
Chiococcine (*Chiococca racemosa*).	
Cocaïne (*Erythroxylon coca*).	
Convolvuline (*Convolvulus scammonia*).	Clamor Marquart.
Crotonine (*Croton tiglium*).	Brandes.
Cusparine (*Cusparia febrifuga*).	Saladin.
Daphnine (*Daphne gnidium ou Mezereum*).	Vauquelin.
Esembeckine (*Esembeckia febrifuga*).	
Eupatorine (*Eupatorium cannabinum*).	Righini.
Euphorbine (*dans les Euphorbes*).	Buchner et Herberger.
Fagine (*Fagus sylvatica*).	
Hédérine (*Hedera Helix*).	
Helléborine (*racine d'hellébore noir*).	
Jamaïcine (*Geoffroya inermis*).	
Lobéline (*Lobelia inflata*).	
Ménispermine $C^{18}H^{12}O^{2}Az$ (*Menispermum cocculus*).	Pelletier et Coriol.
Péreirine (*Écorce de Pereira*).	Goos.
Picrotoxine $C^{10}H^{6}O^{4}$? (*Menispermum cocculus*).	Oppermann.
Sépéérine (*Écorce de Bébééru*).	
Surinanime (*Geoffræa surinamensis*).	Huttenschmidt.
Violine (*dans les violettes*).	

CARACTÈRES PARTICULIERS
DES
PRINCIPAUX ALCALOÏDES NATURELS

Les phénomènes produits par les réactifs généraux sur les dissolutions des alcaloïdes sont tels que, si l'on peut en déduire l'existence probable de l'un ou de l'autre de ces principes, il est impossible d'en rien conclure quant à la nature même de la base naturelle qui fait partie du précipité. Cette proposition est rigoureusement exacte dans la presque universalité des cas, et l'on se trouve dans l'obligation d'isoler la base en présence, ou, tout au moins, de la mettre sous la forme saline, si l'on veut acquérir quelque certitude. Comme la connaissance des caractères particuliers de chaque alcaloïde est indispensable pour la distinction à faire en pratique, je résume, le plus succinctement possible, les données les plus importantes qui aient été obtenues sur les alcaloïdes naturels les mieux définis, en suivant l'ordre de la liste précédente.

Berbérine. — Cristallise en petits prismes groupés concentriquement, ou en fines aiguilles soyeuses, de couleur jaune clair. Quand on la chauffe, elle dégage de l'eau à + 100°, fond à + 120° et se décompose vers + 200°. Elle se dédouble en un corps volatil, jaune et odorant qui se condense à l'état solide, et un résidu de charbon. Le nouveau produit est insoluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool.

La berbérine est peu soluble à froid dans l'eau (1/500 à + 12°) et dans l'alcool, plus soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'éther.

Réactions. — La berbérine est colorée en brun par l'ammoniaque; une solution bouillante de potasse caustique la transforme en matière résinoïde presque insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et, quand on la distille avec un lait de chaux, elle fournit de la quinoléine, suivant M. Bœdeker.

Quand on verse de l'iode en faible excès dans la solution d'un sel de berbérine, il se forme un précipité brun rouge, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, soluble dans l'alcool bouillant, qui laisse déposer des cristaux transparents par le refroidissement. Si, dans une dissolution saline de berbérine, on verse de la solution étendue d'iode, dissous dans un peu d'iodure de potassium, et que l'on évite tout excès, il se dépose des paillettes brillantes et vertes, offrant les reflets des cantharides ou de la rosaniline cristallisée. Il se produit aussi des cristaux rouges. Cette réaction est caractéristique.

Les *sels* de berbérine sont jaunes et cristallisables.

L'*extraction* se fait en concentrant à consistance d'extrait la décoction filtrée de racine de Berbéris; L'extrait est épuisé par l'éther, puis dissous dans l'alcool à 0,82 bouillant; la liqueur filtrée est distillée et le résidu est abandonné à la cristallisation en lieu frais. Les cristaux sont purifiés par une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

Oxyacanthine. — Poudre amorphe blanche jaunissant à la lumière; la solution dans l'alcool aqueux cristallise par évaporation lente. Ce corps présente une saveur âcre et amère. L'oxyacanthine fond à + 139° et se décompose à une température plus élevée en ammo-

niaque et produits empyreumatiques. Cette base est presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool froid (1/30), très-soluble dans l'alcool à 90° bouillant (1/1) moins soluble dans l'éther (1/125 à froid et 1/4 à l'ébullition), très-soluble dans le chloroforme, soluble dans les essences et les huiles. Les solutions sont alcalines.

Réactions. — Cette base réduit l'acide iodique en mettant de l'iode en liberté. La solution de l'acétate précipite en blanc par le tannin, le nitrate d'argent, le bichlorure de mercure, l'émétique, le chlorure stanneux, en brun par l'iode, en jaune par le bichlorure de platine et l'acide picrique. L'acétate de plomb et les sels de cuivre ne réagissent pas.

Les *sels* d'oxyacanthine sont amers; l'acétate est incristallisable; le sulfate et le chlorhydrate sont en mamelons blancs; l'oxalate cristallise en aiguilles peu solubles.

Cette base accompagne la berbérine dans la racine de Berbéris. On profite de l'insolubilité de la berbérine dans l'éther, pour enlever l'oxyacanthine à l'extrait aqueux de racine de berbéris. Après distillation, le résidu de la solution éthérée est repris par l'eau acidulée, à l'aide de l'acide chlorhydrique, on filtre et l'on fait cristalliser. Le chlorhydrate est décomposé à chaud par le carbonate de soude, et la base précipitée, lavée, est séchée à l'abri de la lumière. On la conserve dans un flacon noir.

Théobromine. — Cristalline, presque insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, volatilisable vers + 250°, cette base ne précipite pas par le tannin et elle ne présente

que des propriétés alcalines très-faibles. Les sels de théobromine sont décomposés par l'eau. Substance sans intérêt et peu étudiée.

Colchicine.— La colchicine cristallise en prismes ou en aiguilles, incolores, inodores, inaltérables à l'air. Cette base possède une saveur âcre et amère; elle fond à une douce chaleur et se décompose à une température plus élevée.

La colchicine est soluble dans l'alcool et l'éther, un peu moins soluble dans l'eau.

Réactions. — La solution d'iode donne à la colchicine une couleur rouge-brique foncée. L'acide azotique concentré lui communique une couleur violette, qui passe graduellement au vert-olive, puis au jaune. Elle est colorée en jaune brun par l'acide sulfurique. Les dissolutions salines de colchicine fournissent un précipité floconneux blanchâtre par le tannin et l'infusion de noix de galles, et elles précipitent en jaune par le bichlorure de platine.

La plupart des *sels* de colchicine sont cristallisables et solubles dans l'eau et l'alcool. Les alcalis précipitent la base des solutions concentrées.

Extraction. — On épuise les semences de colchique par l'eau aiguisée d'acide sulfurique. On traite la liqueur par la chaux qui sépare la colchicine de l'acide. La base se dissout dans l'alcool. On décante la dissolution, on retire l'alcool par distillation, et le résidu aqueux est traité par un excès de carbonate alcalin, qui isole la base. On la dessèche entre des feuilles de papier bu-

vard et l'on purifie par des cristallisations répétées dans l'alcool.

Jervine. — Masse cristalline incolore. La jervine perd deux équivalents d'eau à + 100°, fond à une température plus élevée et se décompose au-dessus de + 200°. Cette base est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'ammoniaque et soluble dans l'alcool.

Réactions. — La potasse en dégage de l'ammoniaque, lorsqu'on la fait fondre avec cette base. Le bichlorure de platine précipite en jaune la dissolution aqueuse d'acétate, ou la dissolution alcoolique de chlorhydrate de jervine.

Les *sels* de jervine sont peu solubles dans l'eau, (chlorhydrate, sulfate, azotate); l'acétate est très-soluble.

Pour obtenir la jervine, on traite, par l'acide sulfurique faible, le résidu de l'extrait alcoolique de racine d'Ellébore, après avoir séparé l'alcool par distillation. Le sulfate de jervine, insoluble, se sépare facilement du sulfate de vératrine, qui est soluble. On décompose le sulfate insoluble par la dissolution de carbonate de soude et le produit est dissous dans l'alcool chaud qui le laisse cristalliser par évaporation ménagée.

Sabadilline. — Cette base, incomplètement étudiée, cristallise lorsqu'on la fait dissoudre dans la benzine. La sabadilline est presque insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau, l'alcool, l'ammoniaque, la benzine et l'alcool amylique.

Réactions. — La sabadilline n'est pas précipitée par l'ammoniaque, l'iodure de potassium, l'acide picrique, le chlorure de platine, mais elle précipite par le tannin.

L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en rouge.

Les *sels* de cette base sont difficilement cristallisables.

Extraction. — L'extraction en est assez minutieuse. La décoction des graines de Cévadille, dans l'eau acidulée par l'acide sulfurique, est débarrassée du mucilage par une addition d'alcool et un repos de vingt-quatre heures; on filtre, on décante; on sépare l'alcool par distillation et l'on traite à chaud le résidu liquide par l'ammoniaque, pour séparer la vératrine. On agite la liqueur filtrée avec l'alcool amylique, qui s'empare de la base et d'un autre alcaloïde peu étudié, la vératrine. On évapore presque à siccité le résidu de la distillation et l'on traite par l'éther qui laisse la sabadilline indissoute.

Vératrine. — Base cristalline, verdâtre, fusible, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, très-soluble dans l'alcool.

Réactions. — L'acide sulfurique la colore en jaune, puis en rouge. Cette base est très-vénéneuse, et les sels de vératrine sont très-amers et vénéneux.

On l'obtient dans le procédé qui vient d'être décrit pour l'extraction de la sabadilline; mais il reste encore à en faire une étude précise au point de vue des réactions caractéristiques.

Bébéérine ou Bébirine. — Cette base est en poudre blanche, amorphe, inodore, fusible à + 198°, décomposable à une température plus élevée. Elle présente une saveur amère persistante, et elle est employée,

dans la Guyane anglaise, comme succédané de la quinine.

Elle est très-peu soluble dans l'eau (1/6600 à froid et 1/1800 à l'ébullition), soluble dans l'alcool à 0,81 (1/2 à 1/3) et dans l'éther (1/13).

Réactions. — L'acide nitrique concentré la convertit à chaud en une poudre jaune, mais ce même acide fournit un précipité blanc résinoïde dans les solutions chlorhydrique et sulfurique. L'acide molybdique précipite en jaune; le précipité se dissout en bleu dans l'ammoniaque, et la liqueur se décolore par l'ébullition. Le bichlorure de platine précipite les dissolutions de bébéérine en orangé pâle, et l'acide picrique y fait naître un précipité jaune. Cette base offre une réaction très-alcaline.

L'acétate et le chlorhydrate sont très-amers et incristallisables. Pour la préparer, on épuise l'écorce de bébééru par l'eau aiguisée d'acide sulfurique. La liqueur concentrée, filtrée, est précipitée par l'ammoniaque. Le dépôt séché est redissous dans l'eau acidulée et précipité de nouveau. On traite le dépôt lavé et séché par l'éther, qui ne dissout pas la sépirine, mais dissout la bébéérine et la laisse déposer par évaporation spontanée.

Spartéine. — Base peu étudiée, provenant du genêt à balais (*Spartium scoparium*). Elle est incolore, huileuse, plus lourde que l'eau, d'une odeur d'aniline, et boût à + 287°. Elle est presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool, le chloroforme et la benzine. La spartéine est vénéneuse.

Réactions. — La spartéine précipite le chlorure de cuivre en vert et l'acétate de plomb en blanc.

Pélosine. — Cet alcaloïde se présente sous la forme d'une poudre amorphe, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, d'une saveur douce et amère. Elle perd de l'eau à + 100° et devient soluble dans l'alcool et l'éther. La dissolution éthérée la laisse déposer par évaporation sous la forme d'un vernis transparent.

D'après M. Flückinger, cette base serait identique avec la bébéérine, la buxine et la paricine.

Réactions. — La dissolution chlorhydrique de pélosine est précipitée par le sel ammoniac, l'azotate de potasse et l'iodure de potassium. Ce dernier réagit même sur les dissolutions très-étendues.

Cet alcaloïde a été extrait de la racine de Pareira brava (*Cissampelos Pareira*) par Wiggers.

Corydaline. — Insuffisamment étudiée jusqu'à présent, cette base est cristallisable, blanche grisâtre, fusible au-dessous de + 100°, peu soluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther et les alcalis.

Réactions. — La corydaline brunit à la lumière solaire directe. Elle se colore en rouge par l'acide azotique bouillant. La corydaline forme des sels cristallisables avec les acides sulfurique, chlorhydrique et acétique.

On la retire de la racine de corydale bulbeuse et de la racine d'aristoloche.

Fumarine. — Cristallise en prismes rhomboïdaux à 6 pans. Peu soluble dans l'eau, à laquelle elle communique, cependant, une saveur amère et une réaction

alcaline, la fumarine est soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, la benzine, le sulfuré de carbone, l'alcool amylique.

Réactions. — Les solutions salines de fumarine donnent, par les alcalis, un précipité caillebotté qui cristallise dans l'alcool par évaporation lente. L'acide azotique ne la colore pas à froid, mais il la colore en jaune brun à chaud. Quand on broie la fumarine avec une goutte d'acide sulfurique, elle se colore en violet foncé, et la coloration passe au brun par l'addition d'un agent oxydant.

Les *sels* de fumarine sont cristallisables. L'acétate est très-soluble; le sulfate et le chlorhydrate le sont un peu moins. Ces trois sels cristallisent en aiguilles. Le chlorhydrate cristallise aussi en octaèdres.

On l'extrait de la fumeterre, dont on fait bouillir les parties vertes, jusqu'à réduction en magma. On y ajoute de l'acide acétique, puis, on laisse digérer au bain-marie pendant quatre ou cinq heures. La liqueur filtrée, évaporée en consistance sirupeuse, fournit un extrait qu'on reprend par l'alcool bouillant, qui dissout l'acétate de fumarine, et le laisse cristalliser en fines aiguilles.

Sanguinarine. — Cristallise en aiguilles mamelonnées, en se déposant par refroidissement de la solution alcoolique bouillante; le plus ordinairément, cette base est pulvérulente et blanchâtre; elle est jaunâtre, lorsqu'elle a été précipitée par les carbonates alcalins. Cet alcaloïde est insipide, inodore; il excite l'éternument.

La sanguinarine ne perd pas de son poids entre + 100° et + 110°; elle fond entre + 160° et + 165°, se colore à une température plus élevée, puis se décompose en se boursouflant et en fournissant des vapeurs qui ont une odeur d'aniline.

Cette base est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid (1/390 à + 17°), soluble dans l'alcool et l'éther à chaud, soluble dans le chloroforme, la benzine, le sulfure de carbone, l'alcool amylique, le pétrole.

Réactions. — Le résidu visqueux de la solution éthérée, après évaporation, devient subitement opaque par l'addition d'alcool absolu. La dissolution dans le pétrole présente une fluorescence violette. Cette base se colore en rouge dans une atmosphère renfermant des vapeurs acides. L'acide sulfurique la décompose en se colorant en jaune à froid, en brun verdâtre à chaud. L'acide azotique l'attaque difficilement et fournit un acide nitré cristallisable. Les dissolutions salines de sanguinarine sont précipitées en jaune par le chlore; elles sont également précipitées en jaune rougeâtre par le chlorure d'or et le bichlorure de platine, par le bichromate de potasse, l'acide picrique, le tannin, l'iodure ioduré de potassium, l'acide phosphomolybdique.

Les *sels* de cette base sont très-solubles dans l'eau, amers et d'une belle couleur rouge orangé.

Pour extraire la sanguinarine, on épuise par l'éther la poudre sèche de racine de *sanguinaria canadensis* et l'on fait passer dans la solution un courant de gaz chlorhydrique. Le chlorhydrate insoluble dans l'éther

se précipite ; on le fait dissoudre dans l'eau et l'on précipite la base par l'ammoniaque. On dissout dans l'éther, on précipite de nouveau par l'acide, et la dissolution aqueuse du précipité salin, traitée par l'ammoniaque, fournit l'alcaloïde sous forme de flocons blancs.

Conine. — La conine (*conicine*, *cicutine*, *coniine*) est huileuse, plus légère que l'eau (densité $=0,878$), incolore, d'une odeur vireuse et désagréable, très-vénéneuse à la dose de 1/8 de gramme.

Cette base brunit et se résinifie au contact de l'air; elle se trouve dans toutes les parties de la grande ciguë.

La conine pure boût et distille vers $+168^{\circ}$, elle ne subit pas de décomposition si la distillation se fait dans un courant d'hydrogène, mais elle s'altère en partie en présence de l'air et dégage de l'ammoniaque en se résinifiant. Cette base est peu soluble dans l'eau (1/100 à la température moyenne); la solution se trouble à la chaleur. Elle est soluble en toutes proportions dans l'alcool; l'éther en dissout 1/6 de son poids; elle est très-soluble dans les huiles fixes et les essences, mais elle est presque insoluble dans les solutions alcalines.

Réactions. — La conine émet des vapeurs blanches à l'air et présente une réaction fortement alcaline. Un courant de gaz chlorhydrique sec donne à la conine une coloration pourpre, qui passe lentement au bleu indigo. L'iode la précipite de sa solution alcoolique en brun foncé, et le précipité se redissout en une liqueur

incolore. Les réactifs oxydants la changent en acide butyrique. Cette base précipite les sels de peroxyde de fer, de protoxyde d'étain et de mercure, l'azotate d'argent et le sulfate de cuivre. Elle donne un sel double cristallisé en octaèdres avec le sulfate d'alumine. Avec l'éther cyanhydrique, la conine se transforme en urée composée.

Les *sels* de conine sont vénéneux, âcres, et difficilement cristallisables; inodores, quand ils sont secs, mais un peu odorants à l'état humide. Ils sont précipités en blanc jaunâtre par le chlorure d'or, en blanc par le sublimé corrosif.

Le précipité du chlorure d'or est insoluble dans l'acide chlorhydrique. Les sels de conine donnent, par le tannin, un précipité blanc, soluble dans l'acide chlorhydrique. Ils sont également précipités par l'iodure de potassium ioduré. Un sel de conine, agité avec de la lessive alcaline et de l'éther, abandonne la base à ce dernier, et l'évaporation spontanée isole la base en gouttes huileuses.

On extrait la conine en distillant les graines de ciguë avec une lessive de potasse; la liqueur distillée renferme la base et de l'ammoniaque. On sature par l'acide sulfurique, et le sel obtenu est traité par l'alcool, qui dissout seulement le sulfate de conine. Ce sel est décomposé par la potasse, et la base est séparée par distillation ou par l'éther.

Codéine. — La codéine est solide, cristallisée en forme d'octaèdres à base rectangulaire, lorsqu'elle est anhydre, c'est-à-dire cristallisée dans l'éther anhydre. Les cristaux obtenus dans l'éther aqueux sont ortho-

rhombiques, cette base est incolore, d'une saveur amère, et présente des propriétés vénéneuses.

La solubilité de la codéine est assez grande. Quand elle est hydratée, elle se dissout dans 80 parties d'eau froide et 17 d'eau bouillante, suivant M. Pelouze ; mais, d'après M. de Clermont, cent parties d'eau à + 100° en dissolvent 58,8 parties, tandis que la même quantité d'eau à + 15° n'en dissout que 1,26 parties et que l'eau à + 43° en dissout 17 parties.

Quand on chauffe la codéine avec un peu d'eau, elle fond et se change en une masse huileuse jaunâtre, qui reste au fond du liquide. Cette base perd facilement ses deux équivalents d'eau de cristallisation par l'action de la chaleur.

Réactions. — En chauffant légèrement la codéine avec de la potasse caustique, on dégage de l'ammoniaque, et il se produit de la méthyliaque, de la propyliaque, et une base volatile cristallisable. Le résidu est noir brun. La solution alcoolique de codéine dévie à gauche le plan de polarisation. Cette base précipite de leurs dissolutions salines les oxydes de fer, de cuivre, de plomb, de cobalt, etc. On obtient une base azotée nouvelle, la nitro-codéine, par l'action de l'acide nitrique sur la codéine. Le cyanogène et l'iode, le chlore et le brome se combinent également avec cette base pour former des produits cyanogénés, iodés, chlorés et bromés.

Lorsqu'on dissout la codéine dans un excès d'acide sulfurique ordinaire et qu'on la chauffe au bain de sable, la solution se colore en brun et acquiert la propriété de précipiter par le carbonate de soude, ce qui n'a pas lieu pour la codéine ordinaire. Il se dépose une poudre

grise verdâtre, insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool, et fusible à + 100°. Cette matière est de la codéine modifiée ou de la codéine amorphe.

La codéine, soluble dans l'alcool, et très-soluble dans l'éther ne se colore pas par le perchlorure de fer ni l'acide azotique, et elle ne réduit pas l'acide iodique comme le fait la morphine. Elle est complètement insoluble dans les alcalis fixes.

Les *sels* de codéine soluble sont donc facilement précipités par la potasse et la soude, et il ne semble pas que l'ammoniaque augmente la solubilité de cet alcaloïde dans l'eau.

On extrait la codéine de l'opium en versant de la potasse dans les eaux-mères qui ont précipité la morphine, et on agite ensuite le dépôt, carbonaté au contact de l'air, avec une certaine quantité d'éther qui s'empare de la codéine et la laisse cristalliser par l'évaporation.

Suivant Anderson, il vaut mieux faire concentrer les eaux-mères renfermant du chlorhydrate de codéine et d'ammoniaque. Le chlorhydrate de codéine se dépose le premier. Ce produit, recueilli et exprimé, est redissous dans l'eau chaude, puis traité par la potasse caustique qui fait déposer la codéine, sous forme huileuse et sous forme cristalline. On la redissout dans l'acide chlorhydrique, on précipite de nouveau par la potasse, et on fait cristalliser dans l'éther aqueux, privé d'alcool, la présence de ce dernier maintenant la codéine à l'état sirupeux.

Morphine. — La morphine est incolore, inodore, très-amère; elle cristallise en prismes rectangulaires

terminés par des biseaux ou bien en octaèdres. Ces cristaux contiennent deux équivalents d'eau qu'ils perdent facilement par la chaleur. La saveur amère en est persistante. Lorsqu'on chauffe la morphine, elle fond à une température peu élevée, puis finit par brûler à la façon des résines, en laissant un résidu charbonneux. Cette décomposition a lieu au-dessous de + 200°. La morphine est très-peu soluble dans l'eau froide, presque insoluble dans l'éther et le chloroforme, à peine soluble dans l'ammoniaque, mais l'eau bouillante peut en dissoudre 0,002; elle est soluble dans 40 parties d'alcool absolu à froid, et dans 24 à 30 parties du même menstrue bouillant; elle est très soluble dans les alcalis fixes et assez soluble dans l'eau de chaux, mais le dissolvant le plus actif de la morphine est l'alcool à 82°, dont il ne faut que 20 parties à froid et 13 parties à chaud pour dissoudre une partie d'alcaloïde. La morphine est inaltérable à l'air.

Réactions. — La morphine est douée d'un grand pouvoir réducteur; ainsi, la solution alcoolique de cette base réduit facilement l'acide iodique et met l'iode en liberté; de même pour l'acide périodique. La morphine pulvérisée réduit les sels de peroxyde de fer, et la liqueur se colore en bleu, puis en vert, dans le cas d'excès du sel ferrique; les sels d'or sont réduits à l'état métallique et la liqueur prend une teinte bleue. La réduction est moins prompte sur l'azotate d'argent et sur le permanganate de potasse, celui-ci prend une teinte verte. Enfin l'acide nitrique concentré prend avec la morphine une teinte rouge de sang qui passe au jaune clair fixe.

Une solution d'acide molybdique dans l'acide sulfurique, versée sur la morphine ou ses sels, produit une couleur violette, qui passe au bleu, puis au verdâtre et disparaît ensuite.

Une solution de sulfate de morphine, versée sur des cristaux d'un azotate, détermine peu à peu une zône rouge de sang.

La morphine est extrêmement vénéneuse, et c'est à elle que l'opium doit ses principales propriétés toxiques.

Les sels de morphine agissent de la même manière, s'ils sont précipités par l'ammoniaque et les carbonates alcalins ou par le tannin, et ils réduisent, comme la base elle-même, les solutions d'or et d'argent et le bichlorure de platine.

Pour extraire la morphine de l'opium, on fait macérer celui ci dans l'eau froide, puis on décante le liquide après repos; on exprime le résidu que l'on traite de la même manière, jusqu'à épuisement. Les solutions sont évaporées en extrait; cet extrait est repris par l'eau distillée froide, qui laisse une certaine quantité de matières grasses ou résinoïdes, etc., facilement séparables par filtration. La solution aqueuse, concentrée à 5° B., est refroidie, puis mélangée avec dix millièmes d'ammoniaque relativement à l'opium employé. Cette petite quantité d'ammoniaque précipite de nouvelles matières étrangères; on filtre de nouveau, puis on porte à l'ébullition; on ajoute un excès d'ammoniaque, et l'on fait bouillir pour chasser l'excès d'alcali. La morphine se précipite, on la recueille et on la lave.

On purifie la morphine en la changeant en chlorhydrate que l'on fait cristalliser, puis dissoudre dans l'eau. La base est précipitée par l'ammoniaque,

dont il faut éviter l'excès. Si l'on veut faire cristalliser la morphine, on la fait dissoudre dans l'alcool à 82° chaud, qui la laisse déposer par refroidissement.

Merck précipite l'extrait aqueux d'opium par un excès de carbonate de soude et chauffe légèrement jusqu'à cessation du dégagement d'ammoniaque. Il recueille le précipité vingt-quatre heures après, le lave à l'eau et à l'alcool faible, fait sécher, et transforme en acétate, l'acide acétiquene dissolvant pas la narcotine. La solution est précipitée par l'ammoniaque et ce précipité est dissous dans l'alcool.

Robertson emploie le procédé qui porte son nom. Il épuise l'opium par huit ou dix parties d'eau froide, évapore la solution en extrait mou, et reprend par l'eau froide. La nouvelle solution, filtrée, évaporée à 10° B., et portée au bouillon, reçoit du chlorure de calcium (12 °/₀ de l'opium). On filtre, on continue à concentrer pour séparer d'abord des matières étrangères, et surtout du méconate de chaux; on continue ensuite l'évaporation presque jusqu'à pellicule et, après quelques jours de repos, on obtient une masse formée de chlorhydrates de morphine et de codéine. Ces cristaux sont égouttés et exprimés, redissous dans l'eau distillée chaude, acidulée par un peu d'acide chlorhydrique; on évapore jusqu'à cristallisation. Les cristaux obtenus sont purifiés encore par d'autres cristallisations, s'il en est besoin. Lorsqu'on les a obtenus purs, on sépare la morphine de la codéine, en traitant la dissolution par l'ammoniaque qui ne précipite pas la codéine. La morphine précipitée, séchée, peut ensuite être cristallisée dans l'alcool à 82°.

Narcéine. — Cette base cristallise en aiguilles soyeu-

ses, inodores, dont la saveur est amère et styptique. Elle est fusible à + 92° et se prend en refroidissant en une masse cristalline translucide. Vers + 110°, elle jaunit et se décompose à une température plus élevée.

Cette base est peu soluble dans l'eau froide, insoluble dans l'éther, soluble dans 230 parties d'eau bouillante et très-soluble dans l'alcool. Elle est également soluble dans l'ammoniaque et les solutions alcalines, ses dissolutions dévient à gauche le plan de polarisation.

La narcéine est altérée par les acides concentrés, mais forme des sels cristallisables avec les acides faibles.

Réactions. — L'iode forme avec la narcéine un composé bleu foncé qui se décolore par l'eau bouillante. L'acide sulfurique concentré la dissout à froid en développant une couleur rouge intense, qui passe au vert par la chaleur. Enfin, selon M. W. Stein, en ajoutant à la solution de narcéine une solution d'iodure double de zinc et de potassium, puis un peu d'eau iodée, il suffit d'enlever l'excès d'iode, en agitant avec un peu d'éther, pour qu'un liquide renfermant seulement 1/2500 de narcéine se colore nettement en bleu.

On extrait la narcéine des eaux-mères incristallisables qui ont servi à extraire la morphine par le procédé Robertson. On y ajoute de l'ammoniaque pour précipiter la narcotine, la thébaïne et une substance résineuse ; on filtre et on ajoute à la liqueur une solution d'acétate de plomb. On filtre de nouveau, et l'on enlève l'excès de plomb par l'acide sulfhydrique, après quoi on neutralise par l'ammoniaque, et on évapore jusqu'à pellicule. Par le refroidissement et par un repos proongé il se dépose une masse cristalline que l'on fait

égoutter sur un filtre, qu'on lave à froid, et qu'on fait ensuite redissoudre dans l'eau bouillante. La narcéine cristallise par le refroidissement; on la sépare du sulfate de chaux par l'alcool.

Narcotine. — Cette base cristallise en cristaux prismatiques droits, à base rhombe, insolubles dans l'eau froide, solubles dans 7,000 parties d'eau bouillante, dans 300 parties d'alcool froid à 77° et 128 du même alcool bouillant. L'alcool absolu en dissout 1/60 à + 150° et 1/12 à + 80°. Elle est soluble dans 33 parties d'éther à + 15° et dans 19 parties de ce menstrue à + 35°,6.

La narcotine entre en fusion à + 170° et reprend l'état solide à + 130°; elle se décompose au-dessus de + 220°; elle présente une saveur amère sans réaction alcaline, et elle est insoluble dans la potasse et l'ammoniaque.

Réactions. — La narcotine ne colore pas en bleu les sels de fer comme la morphine. L'acide sulfurique dissout cette base en jaune, cette solution prend une teinte rouge de sang, si l'on ajoute des traces d'acide azotique. A chaud, elle prend une teinte rouge foncée par le perchlorure de fer, puis fournit une coloration rouge-cerise assez persistante. L'acide azotique fumant colore la narcotine en rouge, puis la décompose, en produisant un boursouflement suivi d'inflammation. Enfin, l'hypochlorite de soude colore la narcotine en jaune rougeâtre, mais après avoir produit d'abord une nuance carminée.

Quoique la narcotine soit insoluble dans la potasse,

elle se transforme à l'ébullition, en présence de cette base concentrée, en un corps amer et huileux, et en acide narcotique. La dissolution alcoolique de potasse dissout une quantité considérable de narcotine; la liqueur s'épaissit et, par un courant d'acide carbonique, elle se prend en une gelée transparente. Cette gelée, lavée à l'alcool et traitée par l'eau, donne beaucoup de cristaux.

Les *sels* de narcotine sont peu stables et se décomposent par l'eau pour la plupart, à l'exception du chorhydrate. La saveur en est amère, leur réaction est acidule. Quand on ajoute à une solution acide de narcotine un peu de sulfocyanure de potassium, on obtient un précipité rose foncé.

On extrait la narcotine des eaux-mères d'opium dont on a extrait la morphine par le procédé Grégory. Pour cela, on y verse de l'ammoniaque tout le temps qu'on obtient un précipité, que l'on presse rapidement, qu'on délaie dans l'eau, qu'on exprime ensuite, et qu'on soumet plusieurs fois à cette même opération. En traitant par l'alcool bouillant, on obtient la narcotine impure par refroidissement. On traite ensuite cette base par un peu de lessive concentrée de potasse, on lave à l'eau, on redissout dans l'alcool bouillant, et l'on obtient la narcotine cristallisée par refroidissement.

On peut aussi se contenter de traiter directement l'opium par l'éther, lequel dissout la narcotine qu'il laisse déposer par évaporation. Enfin, le marc d'opium épuisé, traité à l'ébullition par l'acide acétique faible, fournit une liqueur que l'on filtre, dont on précipite la narcotine par l'ammoniaque, et il suffit de faire cristalli-

ser à plusieurs reprises dans l'alcool à 95° pour obtenir l'alcaloïde.

Papavérine. — La papavérine forme des prismes incolores, insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'éther et l'alcool froids. Cette base est très-faible, et elle cristallise assez facilement dans la benzine. Elle est fusible vers + 147°.

La papavérine est soluble dans l'acide acétique, dont elle est séparée par la potasse et l'ammoniaque. Elle passe au bleu foncé avec l'acide sulfurique concentré, et la solution sulfurique, étendue d'eau, laisse déposer un précipité résineux de sulfate. Quand on verse des acides azotique, chlorhydrique, sulfurique, dans la solution de papavérine, on en sépare un azotate, un chlorhydrate ou un sulfate à l'état cristallin.

Pour extraire la papavérine, M. Hesse prend les eaux-mères qui ont laissé déposer les chlorhydrates de codéine, de morphine et de pseudo-morphine, il les étend de leur volume d'eau, précipite par un excès d'ammoniaque, puis agite la liqueur avec de l'éther après filtration. Il décante la solution éthérée, l'agite avec de l'acide acétique, puis verse la liqueur acide, débarrassée d'éther, dans un excès de lessive alcaline. Il a soin d'agiter constamment pour s'opposer à l'agglomération de la résine. Après vingt-quatre heures de repos, il sépare le précipité insoluble, le dissout dans l'acide acétique et neutralise après avoir additionné la liqueur avec de l'alcool. Le précipité qui se forme renferme la narcotine et la papavérine. En traitant par l'acide oxalique, on sépare la papavérine, dont l'oxalate est peu soluble. Enfin, 'oxalate de papavérine est dissous dans l'eau bouillante

et soumis à la cristallisation. On en sépare ensuite la base.

Pseudo-morphine. — Base très-faible, assez mal définie, insoluble dans la plupart des menstrues, sauf dans les alcalis, les terres alcalines et l'alcool ammoniacal. Elle donne une coloration bleue par le perchlorure de fer, se colore en vert olive par l'acide sulfurique concentré, et en jaune orangé par l'acide nitrique.

Tous les *sels* de pseudo-morphine ont une réaction très-acide et sont peu stables. On retire la pseudo-morphine de la solution alcoolique du chlorhydrate multiple, obtenu dans la préparation de la morphine (procédé Robertson). Après avoir précipité la morphine par un léger excès d'ammoniaque, on filtre, on acidule la solution par l'acide chlorhydrique, on élimine l'alcool par distillation, on neutralise par l'ammoniaque, et l'on recueille un précipité de pseudo-morphine, qu'on lave et qu'on dissout dans l'acide acétique. Cette dissolution est précipitée par un minimum d'ammoniaque, et la pseudo-morphine, transformée en chlorhydrate, est cristallisée dans l'eau à l'état salin.

Glaucine. — Se retire des feuilles du Glaucium luteum et présente la forme de paillettes nacrées. Cette base est fusible au-dessus de + 100°, en une matière huileuse; elle présente la réaction alcaline.

La glaucine se colore en violet par l'acide sulfurique concentré. Une addition d'eau transforme la coloration en rouge foncé, et l'ammoniaque y produit un précipité bleu indigo.

On extrait la glaucine du suc des feuilles, en le précipitant par l'acétate de plomb ; on filtre ensuite, on se débarrasse de l'excès de plomb par le sulfure d'hydro-

gène, et l'on précipite la liqueur claire par une décoction de tan. Le précipité lavé, pressé, mélangé avec de la chaux, est épuisé par l'alcool. Le liquide est traité par l'acide carbonique, filtré, débarrassé de l'alcool par distillation, puis on lave le résidu à l'eau froide et on le redissout dans l'eau bouillante, qui laisse précipiter la glaucine par refroidissement.

Glauco-picrine. — On retire la glauco-picrine des raínces du Glaucium luteum par un procédé analogue. Cette base est sans importance.

Harmaline. — Cette base, extraite des graines de Peganum par Fritzsche, ne paraît présenter qu'une valeur très-insignifiante au point de vue de la chimie pharmaceutique.

Harmine. — Même observation que pour l'alcaloïde précédent.

Pipérine. — Cristallisable en prismes quadrilatères, insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante, et dans l'éther; soluble dans l'alcool, surtout à chaud, et dans l'acide acétique. Les réactions basiques de cet alcaloïde sont faibles; il est presque insipide, mais la solution alcoolique présente une saveur poivrée et piquante. Il fond vers + 100°.

L'acide sulfurique concentré colore la pipérine en rouge de sang. On obtient cette base en traitant le poivre long par l'alcool, à l'aide duquel on dissout une résine et la pipérine. Après évaporation de l'alcool, le résidu est traité par une lessive alcaline, qui enlève la matière résineuse, et la pipérine, reprise par l'alcool, est purifiée par deux ou trois cristallisations.

Aconitine. — L'aconitine pure est une poudre blanche, légère, tenant 20 0/0 d'eau ; elle devient anhydre si on la chauffe à + 85° ; et, par le refroidissement, elle prend l'aspect d'une masse résineuse translucide, de couleur ambrée. Elle brunit à + 120° et se décompose à + 140° en se volatilisant en partie. Cette base est inodore, amère, âcre, très-vénéneuse, peu soluble dans l'eau froide plus soluble dans l'eau bouillante (1/50) ; assez soluble dans l'éther et très-soluble dans l'alcool. L'acide sulfurique la colore en jaune, puis en rouge violacé. L'acide azotique ne la colore pas, mais la teinture d'iode et l'iodure de potassium forment avec l'aconitine un précipité couleur de kermès.

Les *sels* d'aconitine sont difficilement cristallisables et peu connus.

Delphine. — On retire la delphine des graines de la staphisaigre. Cette base présente une saveur âcre insupportable et des propriétés vénéneuses violentes. Elle est sous la forme d'une poudre blanche jaunâtre résinoïde, et fond vers + 120°, pour se décomposer à une plus haute température sans volatilisation. A peu près insoluble dans l'eau, elle se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

On extrait cette substance des semences de la staphisaigre en épuisant ces graines écrasées par de l'alcool bouillant. Après séparation de l'alcool par distillation, il reste un extrait brun qu'on fait bouillir avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique jusqu'à épuisement. La liqueur filtrée renferme du sulfate de delphine impur ; on la concentre, on filtre de nouveau, et on précipite par la potasse ou l'ammoniaque. La delphine

impure est dissoute dans l'alcool, et elle se dépose par évaporation. On la purifie en la redissolvant dans l'acide sulfurique, puis en ajoutant quelque peu d'acide azotique affaibli pour séparer quelques matières impures. Après repos de vingt-quatre heures et décantation, on précipite par un alcali; on reprend le précipité par l'alcool absolu, on filtre et on distille. Le résidu est repris par l'éther, qui dissout seulement la delphine.

Cette base forme avec les acides des sels déliquescents peu connus.

Aricine ou **Cinchovatine.** — Est blanche, en cristaux prismatiques rigides et un peu allongés. Elle est inodore, d'une saveur amère et acerbe, non volatile et très-fusible vers + 188°, elle se décompose à une température plus élevée. L'aricine est presque insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'éther, très-soluble dans l'alcool. Ses propriétés basiques sont assez énergiques.

Les *sels* d'aricine sont solubles et cristallisables; ils précipitent par les alcalis, mais l'ammoniaque redissout le précipité formé, et la solution ammoniacale évaporée laisse cristalliser de nouveau la base.

L'acide nitrique dissout l'aricine en produisant une coloration verte très-intense qui est caractéristique.

Cinchonine. — La cinchonine cristallise en gros prismes quadrilatères anhydres, ou en aiguilles. Elle est incolore et présente une saveur amère, styptique et persistante. La réaction est nettement alcaline; elle est très-peu soluble dans l'eau, 3810 p. à + 10° et 2500 parties à + 100°. Elle se dissout très-bien dans l'alcool

concentré chaud, mais le coefficient de solubilité décroît avec la température et la force alcoolique. 140 parties d'alcool à 0,852 ne dissolvent plus qu'une partie de cinchonine. Cette base est très-peu soluble dans l'éther, qui en dissout seulement 1/371 à + 20°. Elle ne se dissout que très-peu dans les huiles et les essences. La cinchonine dévie à droite le plan de polarisation.

Cette base est fusible vers + 165° et, par le refroidissement, elle se prend en une masse cristalline et translucide; mais, à une température plus élevée, elle se volatilise en partie, même à l'air libre, en répandant une odeur balsamique. Si l'opération se fait dans un courant d'hydrogène, elle produit la distillation complète de la cinchonine, dont les vapeurs cristallisent en longs prismes par le refroidissement.

Réactions. — Les réactions de la cinchonine, en présence de divers agents, présentent peu de précision, au moins si l'on en considère les résultats comme caractères spécifiques. Quand on chauffe la dissolution sulfurique de la cinchonine, après y avoir ajouté du peroxyde de plomb pur, on obtient une matière rouge, nommée cinchonétine. L'action des oxydants n'est pas nettement établie. Les alcalis décomposent la cinchonine, en dégageant de l'ammoniaque, de l'hydrogène et des bases de nouvelle formation. Le chlore et le brome, en agissant sur la cinchonine, fournissent des alcaloïdes chlorés ou bromés.

La cinchonine se dissout dans l'eau en présence d'un courant d'acide carbonique; mais, par l'évaporation, il ne se dépose pas de carbonate ; le dépôt est formé de cinchonine seule. La cinchonine, traitée par l'ammonia-

que et l'eau de chlore récente, ne fournit pas de coloration verte.

Les *sels* de cinchonine précipitent par les bicarbonates alcalins en présence de l'acide tartrique. Ils sont amers et dévient à droite la lumière polarisée. Ces sels sont cristallisés, et se dissolvent aisément dans l'eau et dans l'alcool. Cependant, lorsqu'on traite par l'eau, et à chaud, le citrate et l'acétate, ces sels sont décomposés, et il se sépare de la cinchonine.

On extrait la cinchonine des eaux-mères qui ont servi à la préparation du sulfate de quinine. On traite ces eaux-mères par la potasse ou l'ammoniaque, et le précipité lavé, dissous dans l'alcool bouillant, donne de la cinchonine cristallisée, que l'on purifie par de nouvelles cristallisations. Pour en séparer la quinine, on peut laver par l'éther, avant la cristallisation, ce menstrue ne dissolvant pas la cinchonine.

Cinchonidine. — Cristallise en prismes rhomboïdaux, inodores, amers, très-durs, fusibles, peu solubles dans l'eau et l'éther, mais assez solubles dans l'alcool, dont elle n'exige que 1 partie 858, à + 100° et 12 parties à + 70°, si l'alcool est à 0,835. Il faut 10 fois plus d'éther pour la dissoudre.

La cinchonidine, dont les cristaux deviennent électriques par le frottement quand ils sont pulvérisés, fond vers + 175° en un liquide jaunâtre qui reprend l'état cristallin par le refroidissement; à une température plus élevée, elle brûle avec une flamme fuligineuse, en répandant une odeur d'amandes amères. Le charbon résidu est très-volumineux. La dissolution de cinchonidine dans l'eau chlorée ne verdit pas l'ammoniaque,

mais, si elle est mélangée de quinidine, cette réaction a lieu, ce qui sert à apprécier le mélange.

Les *sels* de cinchonidine précipitent par la potasse, la soude, l'ammoniaque et leurs carbonates, et le précipité cristallise par le repos. Ils précipitent également par le tannin, le phosphate de soude, les bichlorures de mercure et de platine, etc. Ils sont à peu près insolubles dans l'éther, assez solubles dans l'eau, et plus solubles dans l'alcool.

On extrait la cinchonidine comme la quinine ou la cinchonine. Pour la purifier, on la fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool à 90°, jusqu'à ce que la solution n'abandonne plus de matières résinoïdes. Alors on pulvérise les cristaux, et on les traite par l'éther jusqu'à ce qu'il ne verdissent plus l'eau chlorée additionnée d'ammoniaque, puis on les fait cristalliser dans l'alcool.

Quinine. — La quinine anhydre est une matière blanche, incristallisable, inodore, très-amère, à réaction alcaline. Ses trois hydrates sont cristallisés. La quinine anhydre est soluble dans 400 parties d'eau froide et 250 parties d'eau bouillante. D'après Dragendorff, 1 partie de quinine est soluble dans 1167 parties d'eau distillée, bouillie et froide, 2 d'alcool bouillant, 60 d'éther, 1,818 de chloroforme. D'après M. Regnault, 1 partie de quinine pure est soluble dans 2266 parties d'eau à + 15°, 700 d'eau bouillante, 1,33 d'alcool à + 15°, 22,632 d'éther pur à + 15° et 1,9259 de chloroforme à la même température. La solution aqueuse de quinine dévie à gauche le plan de polarisation.

Réactions. — La quinine n'est pas colorée par les acides azotique et sulfurique à froid; la solution rougit

à chaud, avant de brunir. Il se forme un produit rouge (quinétine), quand on fait bouillir du sulfate de quinine avec du peroxyde de plomb pur, en y ajoutant goutte à goutte de l'acide sulfurique étendu. Un courant de chlore, en agissant sur de l'eau tenant de la quinine en suspension, produit une solution rouge qui se décolore si l'on continue la réaction, et qui laisse précipiter une matière rouge. En ajoutant un peu d'eau chlorée, puis d'ammoniaque, à la solution d'un sel de quinine, on développe une teinte verte caractéristique. Si l'ammoniaque n'a pas été mis en excès, la liqueur verte devient violette, puis rouge foncé, par l'addition d'un peu de chlore. Lorsqu'à une solution aqueuse de sulfate de quinine, on ajoute de l'eau chlorée, puis un peu de ferrocyanure de potassium pulvérisé, il se produit une couleur rouge foncé qui passe très-lentement au vert, surtout à la lumière. Cette réaction, également caractéristique, se produit aussi par les eaux de chaux et de baryte, par les phosphate et borate de soude. Si, au lieu d'eau chlorée, on emploie une solution d'hypochlorite de chaux acidulée par l'acide chlorhydrique, l'addition de l'ammoniaque précipite une poudre verte.

La distillation de la quinine avec un excès de potasse fournit une base liquide, la quinoléine.

Les *sels* de la quinine sont amers, moins solubles dans l'eau que ceux de cinchonine, ils sont aussi plus amers, et sont précipités par les sels d'argent et les bichlorures de mercure et de platine. La dissolution de ces sels traités par le chlore, puis par l'ammoniaque, se colore en vert bleuâtre. Le citrate, le gallate, l'iodate acide, l'oxalate, le tartrate, le tannate de quinine sont très-peu solubles.

La quinine s'extrait du sulfate de quinine, dont on précipite la dissolution par l'ammoniaque. Le précipité de quinine est dissous dans l'alcool, puis on y ajoute de l'eau jusqu'à ce que la liqueur prenne une apparence laiteuse. La quinine, qui avait d'abord l'aspect résinoïde, se dépose sous forme cristalline.

Pour obtenir le sulfate de quinine, on fait bouillir la poudre de quinquina jaune avec 10 parties d'eau, auxquelles on a ajouté 25 p. 100 d'acide chlorhydrique. La décoction refroidie est traitée par un excès de chaux, qui précipite la quinine, la cinchonine et la substance colorante. Le précipité, séché, pulvérisé, est traité par l'alcool bouillant, qui dissout la quinine ; puis on sépare l'alcool par distillation, et le résidu est traité par de l'acide sulfurique en faible excès. La liqueur cristallise promptement. On peut purifier ce sel, soit par des dissolutions répétées dans l'alcool, soit par une décomposition du sulfate de quinine, une précipitation nouvelle et une seconde cristallisation.

Quinidine. — Ce corps n'est que le résultat de l'altération des alcalis du quinquina sous l'influence de la lumière. Il ne présente aucune importance. La quinidine ne mérite guère l'attention de la pratique qu'en ce qu'elle pourrait être confondue avec la quinine, la réaction qu'elle détermine par le chlore et l'ammoniaque étant la même que celle de cette dernière. La quinidine cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, transparents, efflorescents, fond à + 160° et fournit une masse résinoïde translucide par le refroidissement. Elle est soluble dans 1500 parties d'eau froide, 750 parties d'eau

bouillante, 90 d'éther, 45 d'alcool froid et 3,7 d'alcool bouillant.

Emétine. — L'émétine est un alcaloïde vénéneux qu'on retire de la poudre de racine d'ipécacuanha, et qui se présente sous la forme d'une poudre blanche jaunâtre, amère, et douée de réactions alcalines. Cette base est à peine soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, très-soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et les huiles. Elle se transforme en matière jaune résineuse et en acide oxalique par l'acide azotique.

Les *sels* d'émétine sont, en général, très-solubles et incristallisables.

On prépare l'émétine en traitant la poudre fine d'ipécacuanha par l'éther pour enlever une matière grasse odorante, puis par l'alcool bouillant. La dissolution est filtrée, additionnée d'un peu d'eau et distillée. On filtre pour séparer un peu de matière grasse; la solution aqueuse est traitée par de la magnésie à l'ébullition. Il se forme un dépôt qui est recueilli, séché et traité par l'alcool bouillant, qui abandonne l'émétine par évaporation. On la purifie en la dissolvant dans la solution faible d'acide tartrique, et agitant avec du charbon animal. La solution filtrée est ensuite précipitée par un alcali et fournit l'émétine que l'on fait sécher.

3 milligrammes de cette substance ont une action émétique prononcée, et 1 décigramme suffit pour donner la mort à un chien de taille moyenne.

Caféine. — Cette substance cristallise en belles aiguilles soyeuses et elle est identique à la théine. On la retire du café, du thé et du guarana. La caféine renferme un équivalent d'eau de cristallisation ; elle est légèrement amère, fond à + 178° et se sublime à + 185°. Elle est soluble à froid dans l'eau et l'alcool, moins soluble dans l'éther. La dissolution aqueuse, saturée à l'ébullition, se prend en bouillie par le refroidissement.

La densité de la caféine cristallisée est de 1,230 à + 19°.

Réactions. — La caféine se décompose par la chaleur et fournit de la méthylamine quand elle est à l'état de sel combiné à un acide organique hydrogéné. Elle fournit également ce dérivé quand on la fait bouillir avec de la potasse ou chauffer avec de la baryte hydratée. Si l'on fait bouillir la caféine avec l'acide azotique concentré, il se dégage des vapeurs hypoazotiques ; le liquide jaune produit prend la coloration pourpre par une addition d'ammoniaque. Si l'on continue la réaction, cet effet n'a plus lieu. Quand on chauffe la caféine avec l'acide chlorhydrique et une solution de chlorate de potasse, elle donne une substance qui colore la peau en rouge et prend elle-même cette teinte sous l'action de l'ammoniaque. En présence de la chaux sodée et à chaud, la caféine dégage de l'ammoniaque et abandonne du carbonate de potasse, du carbonate de soude et du cyanure de sodium.

Les *sels* de caféine sont assez bien définis, mais peu stables, et l'eau, ainsi que l'alcool, les détruit facilement.

On obtient la caféine en épuisant le café par l'eau

bouillante. On précipite l'acide malique de cette solution par l'acétate de plomb. La liqueur est filtrée, puis on y fait passer un courant d'hydrogène sulfuré pour précipiter le plomb et, après une nouvelle filtration, il suffit d'une concentration convenable pour obtenir de belles aiguilles soyeuses de caféine.

Atropine. — Cette base est cristallisée en aiguilles prismatiques, soyeuses, incolores; elle est inodore, présente une saveur âcre et amère. La solution alcoolique, lentement évaporée, prend la forme d'une masse amorphe diaphane; les dissolutions d'atropine, évaporées à l'air, présentent une odeur nauséabonde. L'atropine est très-soluble dans l'alcool froid, qui en dissout 20 p. 100 de son poids. Elle est moins soluble dans l'éther froid (1/35), très-soluble dans l'éther chaud (1/6). Cette base est peu soluble dans l'eau, (1/200) à froid et 1/54 à l'ébullition.

L'atropine est fusible entre + 80° et + 90°; vers + 140°, elle se volatilise et se décompose en partie. Les cristaux d'atropine se transforment à l'air en une masse amorphe incristallisable, nauséabonde, qui reprend ses propriétés primitives et la faculté de cristalliser par la combinaison avec un acide et une nouvelle précipitation.

Réactions. — L'atropine est excessivement vénéneuse et présente une réaction fortement acide; elle brûle en répandant une odeur benzoïque. L'acide sulfurique concentré dissout l'atropine en la colorant en jaune, et le même acide étendu la colore à chaud en violet.

Les *sels* d'atropine sont cristallisables et très-véné-

neux; ils sont précipités par les alcalis, lorsqu'ils sont concentrés, et le tannin ne les précipite qu'après addition préalable d'acide chlorhydrique.

Pour extraire l'atropine, on épuise par de l'alcool concentré la racine de belladone en poudre grossière, puis on mélange la solution filtrée avec de la chaux éteinte, dans la proportion de 1/20 du poids de la racine, et l'on agite à plusieurs reprises. Après un contact de quelques heures, on filtre encore, et la teinture alcoolique est saturée par un faible excès d'acide sulfurique. On sépare par filtration le sulfate de chaux, puis on distille pour retirer promptement, sans excès de chaleur, les deux tiers de l'alcool; on laisse refroidir, et on ajoute du carbonate de potasse en solution concentrée, jusqu'à ce que la liqueur se trouble. On laisse reposer pendant vingt-quatre heures et on filtre pour séparer la matière résineuse grise que produit ce trouble. On traite ensuite par le carbonate de potasse tant qu'il se produit un précipité. Ce dépôt est recueilli, après vingt-quatre heures, sur un filtre, exprimé, séché, puis traité par l'alcool à 96° et du charbon animal pour décolorer la liqueur. On filtre, et on évapore une partie de l'alcool par distillation. Au bout de quelque temps, l'atropine cristallise.

Hyoscyamine. — Alcaloïde assez peu connu; cristallisable en aiguilles soyeuses, disposées en étoiles; inodore quand il est sec, présentant une saveur désagréable et âcre et offrant une odeur nauséabonde de tabac, quand il est humide. Quelquefois l'hyoscyamine est obtenue à l'état d'une masse incolore visqueuse; elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Fond à

une douce chaleur, puis se volatilise en se décomposant en partie. Elle n'est pas colorée par l'acide azotique, mais l'acide sulfurique la brunit ; les acides la décomposent à chaud et les alcalis l'altèrent. C'est un poison narcotique violent.

Les *sels* d'hyoscyamine sont tous vénéneux et cristallisables.

On extrait cet alcaloïde des graines de jusquiame, en traitant ces semences écrasées par de l'alcool chaud, aiguisé de 2 p. 100 d'acide sulfurique. On exprime la masse, et le liquide filtré est agité avec de la chaux caustique en excès, jusqu'à réaction alcaline de la solution. La liqueur alcoolique, après une nouvelle filtration, est saturée par l'acide sulfurique faible, ajouté avec précaution. On filtre encore et on distille pour retirer les deux tiers de l'acool. En ajoutant de l'eau au résidu, on sépare une résine, puis après filtration on évapore le reste de l'alcool à une chaleur douce. On ajoute au liquide du carbonate de potasse en solution concentrée, et peu à peu, jusqu'à formation de trouble ; on filtre et on sature par un excès du même carbonate alcalin, puis on agite avec l'éther. La solution éthérée est décantée, on vaporise l'éther et le résidu est repris par de l'eau tant qu'il se fait un trouble. Après filtration, on ajoute un volume d'alcool et d'éther en mélange et puis on ajoute du charbon jusqu'à décoloration. Après filtration on évapore, et on fait la dessiccation dans le vide.

Nicotine. — Cet alcaloïde est liquide, incolore s'il est conservé à l'abri de l'air, mais brunissant rapidement et s'épaississant au contact de ce mélange gazeux.

La nicotine présente une odeur âcre, une saveur brûlante, et elle est extrêmement vénéneuse. Les vapeurs en sont tellement irritantes, qu'on a peine à respirer dans un appartement où l'on en a vaporisé une goutte. Elle est très-soluble dans l'eau, l'alcool, les essences, les huiles et l'éther, mais peu soluble dans l'essence de térébenthine. Elle peut absorber jusqu'à 177 °/₀ d'eau, tant elle est hygrométrique.

Cette base est volatile, boût vers + 250° et s'altère un peu, à moins que la distillation ne se fasse en présence de l'eau ; elle présente une réaction alcaline notable.

Réactions. — L'acide sulfurique pur colore la nicotine à froid en rouge vineux, qui passe à la lie de vin par la chaleur. A l'ébullition, la masse se charbonne aux dépens de l'oxygène de l'acide sulfurique. L'acide azotique la colore en jaune orangé, et si l'on chauffe, il se produit la plupart des phénomènes ordinaires d'oxydation, et le résidu est formé par une masse noire mal connue. Le chlore agit très-énergiquement sur la nicotine, et sous son influence, il se produit une liqueur rouge de sang et de l'acide chlorhydrique. La nicotine dégage des vapeurs blanches en présence de l'acide chlorhydrique froid, comme l'ammoniaque ; si l'on chauffe cet acide avec la base, le mélange prend une teinte violette, qui augmente avec la prolongation de l'action.

Les *sels* de nicotine sont déliquescents, solubles dans l'alcool, à peu près insolubles dans l'éther. Ils sont tous vénéneux.

Pour extraire la nicotine, on prépare une décoction aqueuse de feuilles de tabac hachées ; cette dissolution, filtrée, est concentrée jusqu'à consistance de sirop, puis

l'extrait est additionné du double de son volume d'alcool à 92°. Il se forme un dépôt de matières étrangères, et une dissolution alcoolique brune des sels de nicotine.

On filtre la liqueur, on la concentre, on y ajoute un excès de potasse, et on agite énergiquement avec l'éther. La nicotine se dissout dans ce menstrue avec d'autres matières étrangères. On y ajoute alors peu à peu de l'acide oxalique finement pulvérisé; l'oxalate de nicotine, étant insoluble dans l'éther, forme au fond du vase une couche sirupeuse, qu'on lave plusieurs fois avec l'éther pur. On retire la nicotine de l'oxalate en réitérant l'action de la potasse et de l'éther. La dissolution éthérée est chauffée au bain-marie pour séparer l'éther, puis placée dans une cornue en présence d'un courant d'hydrogène sec, et exposée à une chaleur de + 140° pendant vingt-quatre heures. Cette température chasse l'eau, l'éther et l'ammoniaque. Il suffit d'élever ensuite la température à + 180° pour faire distiller la nicotine parfaitement pure.

Il existe encore d'autres procédés d'extraction, qui ne sont que des modications du précédent.

Solanine. — Cette base cristallise en prismes quadrangulaires plats. Elle offre une saveur amère, âcre et nauséabonde, présente une réaction alcaline et agit sur l'économie comme un narcotique violent. Les sels de solanine sont cristallisables, et le sulfate, en particulier, se prépare aisément.

M. Desfosses a extrait cette base de la pomme de terre, des germes principalement, mais on l'a trouvée dans la douce-amère, et il est vraisemblable qu'elle existe dans la plupart des solanées.

Brucine. — La brucine est blanche, cristallisée en prismes droits à base rhomboïdale, soluble dans 800 parties d'eau froide et 500 d'eau chaude, très-soluble dans l'alcool, moins soluble dans les essences et insoluble dans l'éther et les huiles. Quand elle est cristallisée, elle contient 8 équivalents d'eau. La brucine est un poison violent, qui détermine des accès tétaniques comme la strychnine, quoique son action soit moins énergique.

Réactions. — L'acide sulfurique concentré donne, avec la brucine, une couleur rose qui passe au jaune, puis au verdâtre. Le chlore colore la solution de brucine en jaune, puis en rouge, et la solution se décolore peu à peu en déposant des flocons jaunâtres. En faisant bouillir cette base avec le peroxyde de plomb pur et un faible excès d'acide sulfurique, on obtient une masse rouge ou brune. L'acide azotique concentré colore la brucine à froid en rouge de sang très-intense, et cette couleur se change en violet, quand on ajoute un peu de protochlorure d'étain. Cette réaction est caractéristique. Dans la solution acétique de brucine, l'acide sulfurique produit une coloration rose qui passe au rouge orangé par l'addition d'un cristal de salpêtre, dans une solution à 1/100; l'acide azotique produit une coloration rouge vif, que la chaleur fait virer au jaune, et le chlorure d'étain au pourpre. L'intensité de coloration paraît être proportionnelle à la quantité de brucine dissoute.

Les *sels* de brucine sont très-vénéneux et pour la plupart cristallisables, ils présentent les réactions indiquées plus haut pour la brucine.

On extrait la brucine des eaux de lavage dans la pré-

paration de la strychnine, mais on la retire également de l'écorce de fausse angusture. Cette écorce, pulvérisée, est soumise à un traitement éthéré qui lui enlève la matière grasse, et épuisée ensuite par l'alcool concentré. Les solutions alcooliques réunies sont distillées pour séparer l'alcool, l'extrait est repris par l'eau, filtré, décoloré par le sous-acétate de plomb, filtré de nouveau, traité par l'hydrogène sulfuré pour séparer le plomb, filtré encore, porté à l'ébullition avec un excès de magnésie. Il se forme un précipité qui est jeté sur un filtre et lavé à plusieurs reprises, jusqu'à ce que les eaux de lavage passent incolores. Ces eaux sont concentrées jusqu'à précipitation de la brucine impure, que l'on sature par de l'acide oxalique. On lave par de l'alcool absolu froid pour enlever la matière colorante. Il suffit alors de dissoudre le sel dans l'eau, de le décomposer par la chaux ou la magnésie, de reprendre le précipité par de l'alcool, et de laisser évaporer lentement la solution filtrée pour que la brucine cristallise. Cette méthode est évidemment bien trop longue, et l'on voit qu'il est beaucoup plus simple de traiter directement l'écorce par l'eau bouillante aiguisée d'acide oxalique, afin d'obtenir le dépôt de l'oxalate par la première concentration des liquides.

Curarine. — Se présente comme une masse jaunâtre translucide, d'apparence cornée, et même transparente, en couche mince. Elle est déliquescente, très-soluble dans l'eau et l'alcool, mais insoluble dans l'éther et l'essence de térébenthine. La saveur de la curarine est très-amère ; sa réaction très-alcaline. Soumise à l'action de la chaleur, elle se charbonne en répandant des

vapeurs très-amères, qui se déposent en partie par sublimation.

La curarine est colorée en rouge de sang par l'acide azotique concentré, et en bleu carminé par l'acide sulfurique. Les sels de curarine sont très-amers, incristallisables ; ils sont peu connus. La solution aqueuse de curarine précipite par la noix de galles, mais le précipité ne se produit pas dans la solution alcoolique.

Pour extraire la curarine, d'après le procédé de MM. Boussingault et Roullin, on fait bouillir la poudre de curare avec de l'alcool. On ajoute de l'eau à la teinture alcoolique et l'on distille. Le résidu aqueux, décanté ou filtré, décoloré par le charbon animal, est précipité par l'infusion de noix de galles. On lave ce précipité, on le fait bouillir avec un peu d'eau et d'acide oxalique, jusqu'à ce qu'il soit dissous. Le tannin ayant été précipité par la magnésie, on filtre, et la solution est évaporée à sec, reprise par l'alcool, filtrée, évaporée à sec, et séchée dans le vide.

Strychnine. — Cristallise en octaèdres ou en prismes à quatre pans terminés par des pyramides quadrilatères. Cette base offre une saveur métallique, styptique, extrêmement amère, que l'on reconnaît encore dans une liqueur qui n'en renferme que 1/600000. 1 partie de strychnine se dissout dans 7000 parties d'eau froide et 2500 parties d'eau bouillante. La strychnine est peu soluble dans l'alcool et l'éther, et elle n'est ni fusible, ni volatile. C'est une substance extrêmement vénéneuse, et le plus violent peut-être des poisons tétaniques.

Réactions. — En arrosant de la strychnine avec quel-

ques gouttes d'acide sulfurique concentré, il ne se produit pas de changement de couleur; mais la plus petite quantité d'acide plombique détermine une coloration bleue très-riche, qui passe au violet, puis au rouge et au jaune pur. En remplaçant l'acide plombique par le bichromate de potasse, on obtient immédiatement une couleur violette beaucoup plus vive qu'avec le premier réactif.

Les *sels* de strychnine sont parfaitement cristallisés.

On extrait la strychnine de la noix vomique, en faisant bouillir la poudre de ce fruit avec de l'eau acidulée ; on filtre, on précipite par la chaux. Le précipité contient un mélange de strychnine et de brucine. On reprend le tout par l'alcool, on filtre la solution alcoolique, on l'évapore lentement, et la strychnine cristallise d'abord, pendant que la brucine reste dans la liqueur. On la purifie par une deuxième cristallisation.

Igasurine. — D'après M. Schützenberger, l'igasurine de M. Desnoix serait un mélange d'alcaloïdes très-divers, différenciés par leur degré de solubilité dans l'eau.

L'igasurine est cristallisée en prismes incolores soyeux, elle est très-soluble dans l'eau et se dissout dans 200 parties d'eau froide et 100 parties d'eau bouillante. Elle est également très-soluble dans l'alcool, le chloroforme et les essences, mais peu soluble dans l'éther. L'action de la chaleur la fait entrer en fusion et lui fait perdre son eau de cristallisation. Une température plus élevée la décompose avec dégagement d'ammoniaque. Cette matière se colore fortement en

rouge par l'acide azotique concentré, elle est extrêmement vénéneuse.

On n'en a pas encore établi la composition moléculaire.

Les *sels* d'igasurine sont cristallisables et solubles, et aussi vénéneux que la base elle-même.

On prépare l'igasurine en concentrant les eaux-mères qui ont servi à la préparation de la strychnine et de la brucine.

Agrostemmine. — Cette base, cristallisable, jaunâtre, fusible, très-soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau, se colorant en rouge par l'acide sulfurique, formant des sels cristallisables, est encore très-peu connue. Quelques observateurs tendraient même à faire douter de son existence en tant que base définie.

Buxine. — Cet alcali, retiré de l'écorce du buis par M. Couerbe, est une masse incristallisable, très-amère, provoquant l'éternument, elle est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et très-soluble dans l'alcool; sans aucune importance jusqu'à présent.

Cocaïne. — Cristallise en prismes; incolore, inodore, très-soluble dans l'éther et l'alcool, et assez soluble dans l'eau. Cette base présente une saveur un peu amère et une réaction fortement alcaline. La cocaïne n'est pas volatile, elle est fusible à + 98° et se prend en masse cristalline par le refroidissement. A une température supérieure elle se décompose, mais une très-petite partie semble se volatiliser. L'action de la cocaïne sur l'organisme est analogue à celle de l'atropine.

Les *sels* de cocaïne sont difficilement cristallisables, la seule réaction tranchée qu'ils présentent, consiste en ce que l'ammoniaque y forme un précipité qui se redissout facilement dans un excès de réactif. On peut encore noter ce fait, qu'en présence de l'acide chlorhydrique concentré, la cocaïne se dédouble en acide benzoïque et en une base nouvelle.

On extrait la cocaïne des feuilles de coca, en les faisant digérer dans l'alcool à 85° acidulé par l'acide sulfurique. Après plusieurs jours de digestion, on sépare la teinture avec expression, et on y verse un léger excès de lait de chaux; après repos, on décante la liqueur alcaline, on la neutralise par un peu d'acide sulfurique : on filtre, et l'on chasse l'alcool par distillation. Le résidu vert noirâtre est repris par l'eau, qui lui enlève le sulfate de cocaïne. La solution filtrée est précipitée par le carbonate de soude, et le dépôt de cocaïne, pressé, séché, est épuisé par l'éther, qui abandonne la base par évaporation. On la purifie par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

Lobéline. — Alcaloïde oléagineux, provenant du Lobelia inflata, d'une couleur jaunâtre, olatil seulement en partie, présentant une saveur piquante de tabac, très-soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. La lobéline est décomposée par les alcalis, et elle forme des combisons cristallisables avec les acides, azotique, chlorhydrique, oxalique et sulfurique. Les solutions salines sont précipitées par le tannin.

La lobéline est un poison narcotique violent.

On en conteste l'existence comme base définie.

Ménispermine. — Cette matière n'a pas encore été étudiée suffisamment et elle ne paraît pas être vénéneuse. Elle se présente sous forme de prismes terminés en pyramides. Elle est soluble dans l'alcool et l'éther, mais insoluble dans l'eau. Fusible à + 120°, elle est décomposable à une température plus élevée; son sulfate est fusible vers + 165°. On la prépare en traitant le résidu de la préparation de la picrotoxine par de l'eau bouillante. La solution est filtrée, puis précipitée par un alcali. Le précipité est lavé par un peu d'alcool, puis on le dissout dans l'éther, qui laisse déposer la ménispermine.

Picrotoxine. — Quoique cette matière ne soit pas un alcaloïde et qu'elle ne présente pas de propriétés basiques, il semble utile d'en dire quelques mots en raison de ses propriétés vénéneuses assez énergiques. Cette substance est sous la forme de petits prismes quadrilatères blancs et transparents, ou d'aiguilles en étoiles. Elle est inodore, inaltérable à l'air, d'une extrême amertume, et elle est neutre aux réactifs colorés. Elle brûle sans fondre sur les charbons ardents. Elle est soluble dans 150 parties d'eau froide et 25 d'eau bouillante, dans 3 parties d'alcool et 2 1/2 d'éther, mais elle est insoluble dans les huiles et les essences. Elle se dissout bien dans l'eau acidulée et dans l'eau alcaline. Elle prend avec l'acide sulfurique concentré une couleur de safran, mais on n'a pas encore assigné de réaction bien caractéristique de cette substance. Sa grande solubilité dans l'éther permet de l'enlever aux liquides dans lesquels on l'aurait introduite par fraude, comme, par exemple, dans la bière.

Pour extraire la picrotoxine des coques du Levant, on traite la poudre de ces coques par l'alcool chaud, et la solution alcoolique filtrée est soumise à la distillation dans le but de séparer l'alcool. Le résidu est traité par l'eau, et la solution aqueuse séparée est traitée par un peu d'acétate de plomb, pour séparer la matière colorante. On filtre, on sépare le plomb par l'hydrogène sulfuré, on filtre encore et l'on fait évaporer. La picrotoxine, qui se sépare, doit être purifiée par plusieurs cristallisations dans l'eau.

Digitaline. — La digitaline n'est pas basique, mais l'action vénéneuse de cette substance est assez énergique pour qu'on ne la passe pas sous silence. C'est une matière insoluble dans l'eau, très-amère, blanche, qui prend une couleur d'un beau vert émeraude sous l'action de l'acide chlorhydrique concentré.

Pour extraire la digitaline par le procédé du Dr Homolle, on épuise la feuille sèche de digitale par l'eau, puis on décolore les solutions aqueuses par le sous-acétate de plomb, on filtre, on traite par le carbonate de soude et le phosphate de soude ammoniacal, et l'on filtre chaque fois. La liqueur est précipitée par le tannin, qui entraîne la digitaline; on recueille le précipité et on le mélange à l'état humide avec de la litharge et du charbon animal. Ce mélange est desséché, puis épuisé par l'alcool; la teinture alcoolique filtrée est soumise à l'évaporation. Le résidu sec, lavé à l'eau distillée, est redissous dans l'alcool, on filtre de nouveau et on évapore à sec, puis on reprend le résidu par le chloroforme; cette nouvelle dissolution est évaporée à son tour, et le produit est successivement traité par la benzine, l'éther

et l'alcool à 50°, pour enlever différentes matières étrangères. La partie insoluble est dissoute dans l'alcool à 95° et mélangé avec un peu de charbon animal. La solution décolorée, filtrée, et abandonnée à l'évaporation, laisse déposer la digitaline.

Résumé synoptique des caractères des principaux alcaloïdes naturels.

I. SOLUBILITÉ DANS L'EAU.						
INSOLUBLES.	PRESQUE INSOLUBLES.	TRÈS-PEU SOLUBLES.	PEU SOLUBLES.	ASSEZ SOLUBLES.	SOLUBLES	TRÈS-SOLUBLES.
Vératrine	Oxyacanthine.	Bébéerine.	Berbérine.	Codéine, plus à chaud.	Sabadilline.	Nicotine
Pélosine.	Jervine.	Fumarine.	Colchicine.	Quinine 1/400. 1/250 à chaud.	Caféine.	Curarine
Sanguinarine.	Spartéine.	Morphine.	Corydaline.	Cocaïne.	Hyoscyamine.	Igasuririne.
Narcotine	Pseudomorphine.	Glaucine, plus solub. à chaud.	Conine.			Lobéline
Papavérine.	Delphine.	Cinchonine.	Narcéine.			
Pipérine.	Aricine.	Strychnine	Aconitine, plus soluble à chaud.			
Ménispermine.	Emétine.		Cinchonidine.			
Digitaline.	Buxine.		Quinidine.			
			Atropine.			
			Brucine.			
			Agrostemmine.			
			Picrotoxine			

II. SOLUBILITÉ DANS L'ALCOOL.

TRÈS-PEU SOLUBLES	PEU SOLUBLES.	ASSEZ SOLUBL.	SOLUBLES.		TRÈS-SOLUBLES.	
Pseudo-morphine (soluble dans l'alcool ammoniacal).	Narcotine.	Berbérine.	Colchicine.	Morphine 1/10 à chaud 1/30.	Vératrine.	Brucine.
	Papavérine.	Papavérine à chaud	Jervine.	Glaucine	Conine.	Curarine.
	Strychnine.	Cinchonine.	Sabadilline.	Pipérine.	Narcéine.	Igasurine.
		Cinchonidine.	Bébéerine.	Delphine.	Morphine (alcool à 0,82) (1/20 à froid). (1/13 à chaud).	Agrostemmine.
			Spartéine.	Caféine.	Aconitine.	Buxine.
			Pélosine.	Hyoscyamine.	Aricine.	Cocaïne.
			Fumarine.	Ménispermine.	Quinidine.	Lobéline.
			Sanguinarine.	Digitaline	Emétine.	Picrotoxine.
			Codéine.		Atropine.	Quinine 1/2.
					Nicotine.	

III. SOLUBILITÉ DANS L'ÉTHER.

INSOLUBLES	PRESQUE INSOLUBLES.	PEU SOLUBLES	ASSEZ SOLUBLES.	SOLUBLES.	TRÈS-SOLUBLES.
Berbérine.	Sabadilline.	Vératrine.	Narcotine.	Colchicine.	Codéine.
Narcéine.	Morphine.	Papavérine (à froid).	Papavérine (à chaud).	Bébéerine.	Cocaïne.
Emétine.	Digitaline.	Pipérine.	Aconitine.	Pélosine.	Lobéline.
Brucine		Cinchonine.	Aricine.	Corydaline.	Picrotoxine.
Curarine.		Cinchonidine.	Quinidine.	Fumarine.	Nicotine.
Pseudomorphine.		Quinine 1/60.	Caféine.	Sanguinarine, à chaud	
		Strychnine.	Atropine.	Conine 1/6.	
		Igasurine.	Oxyacanthine (1/125 à froid).	Oxyacanthine, (1/4 à chaud).	
		Buxine.		Delphine.	
				Hyoscyamine.	
				Ménispermine.	

IV. TEMPÉRATURE DE

FUSIBILITÉ.

Douce chal.	Hyoscyam. Colchicine.
+ 80° — 90°	Atropine.
vers + 85°	Aconitine, dev. translucide sans fusion.
+ 92°	Narcéine.
+ 98°	Cocaïne.
au-dessous de + 100°	Corydaline
vers + 100°	Pipérine, Codéine.
au-dessus de + 100°	Glaucine (oléagin.). Morphine, Jervine.
à + 120°	Berbérine, Delphine.
à + 139°	Oxyacanth.
vers + 147°	Papavérine
à + 160°	Quinidine.
de + 160° à + 165°	Sanguinar.
+ 165°	Ménispermine, Cinchonine
+ 168°	Conine (ébullition)
+ 170°	Narcotine.
+ 175°	Cinchonid.
+ 178°	Caféine.
+ 188°	Aricine.
+ 198°	Bébéérine.
+ 250°	Nicotine (ébullition)
+ 287°	Spartéine (ébullition)

VOLATILISATION.

Douce chal.	Hyoscyam. volatilisat. partielle.
+ 98°	Cocaïne, peu volatile
+ 140°	Atropine, volatilisat partielle.
+ 168°	Conine.
+ 185°	Caféine (sublimat.)
+ 250°	Théobrom.
id.	Nicotine.
+ 287°	Spartéine.
	Curarine (volatilisat. partie le).
?	Lobéline, peu volatile.

DÉCOMPOSITION.

Douce chal.	Colchicine.
id.	Hyoscyam. décompos. partielle.
?	Brucine (id.).
au-dessus + 120°	Delphine.
+ 120°	Aconitine, brunit.
au-dessus + 139°	Oxyacanth.
au-dessus + 140°	Aconitine.
+ 140°	Atropine décompos. partielle.
au-dessus + 165°	Ménispermine.
id. de + 168°	Conine (dégage AzH^3 en présence de l'air).
id. de + 175°	Cinchonidine, odeur d'amandes amères.
id. de + 188°	Aricine.
id. de + 198°	Bébéérine.
+ 200°	Berbérine.
au-dessus + 200°	Jervine.
id. id.	Morphine. Narcéine.
au-dessus + 220°	Narcotine.

V. COLORATION.

INCOLORES.		BLANCHES.	JAUNE CLAIR.	JAUNATRES.	GRISATRES.	A REFLET NACRÉ.
Colchicine.	Pipérine.	Oxyacanthine.	Berbérine.	Sanguinarine.	Corydaline.	Glaucine.
Jervine.	Cinchonine.	Bébéerine.		Delphine.		
Spartéine	Cinchonidine.	Aconitine.		Emétine.		
Pélosine.	Quinidine.	Aricine.		Strychnine.		
Conine.	Caféine.	Quinine.		Curarine.		
Codéine.	Atropine.	Brucine.		Lobéline.		
Morphine.	Hyoscyamine.	Picrotoxine.				
Narcéine.	Nicotine (brunit).	Digitaline.				
Narcotine.	Igasurine.					
Papavérine	Cocaïne.					
Pseudomorphine.						

VI. CONSISTANCE ET CRISTALLISATION.

Liquide (consistance).	Nicotine.
Oléagineuse. (id,)	Spartéine, Conine, Lobéline.
Résinoïde (translucide).	Curarine.
Amorphes.	Oxyacanthine, Bébéerine, Pélosine, Aconitine, Delphine, Quinine, Emétine, Digitaline.

Aiguilles......	Berbérine (fines), Colchicine, Sanguinarine (mamelonnées). Narcéine (soyeuses), Atropine (prismatiques). Hyoscyamine (soyeuses, étoilées). Picrotoxine (étoilées).
Prismes	Berbérine (groupes concentriques), Colchicine. Papavérine, Aricine (allongés), Igasurine. Cocaïne.

Prismes	rectang. en biseaux ou octaèdres.	Morphine.
—	droits, base rhombe.	Narcotine, Brucine.
—	base rectangulaire.	Codéine.
—	rhomboïdaux.	Cinchonidine, Quinidine (obliques).
—	quadrilatères.	Cinchonine, Pipérine, Solanine, Picrotoxine (plats).
—	rhomboïdaux à 6 pans.	Fumarine.
Octaèdres, ou prismes à 4 pans, terminés par prismes quadrilatères.		Strychnine, Ménispermine.

VII. RÉACTIONS GÉNÉRALES.

BICHLORURE DE PLATINE.	IODURE IODURÉ DE POTASSIUM	IODURE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE MERCURE.	IODURE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE CADMIUM.	IODURE DOUBLE DE POTASSIUM ET DE BISMUTH.
Précipités jaunes, plus ou moins foncés, floconneux ou cristallins, dans les chlorhydrates des bases. Les précipités sont assez solubles dans l'acide chlorhydrique, moins dans l'eau.	Précipités floconneux bruns, dans les dissolutions acidulées par l'acide sulfurique.	Précipités variant du blanc au blanc jaunâtre dans les dissolutions de tous les alcaloïdes (?). Insolubles dans l'eau et l'acide chlorhydrique étendu.	Précipités blancs et floconneux dans *toutes* les solutions d'alcaloïdes (?) Le précipité passe à l'état cristallin, il est peu soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool et un excès de réactif.	Précipité orangé, dans la plupart des dissolutions d'alcaloïdes. (Les sels de vératrine sont à peine troublés.)
ACIDE PHOSPHO-MOLYBDIQUE.	ACIDE PHOSPHO-ANTIMONIQUE	ACIDE MÉTA-TUNGSTIQUE.	ACIDE PICRIQUE.	ACIDE TANNIQUE.
Dans les dissolutions même faibles de tous les alcaloïdes, précipités variant du jaune clair au jaune brun, insolubles ou très-peu solubles dans les menstrues, sauf l'acide acétique chaud et l'acide phosphorique. Insolubles dans l'acide azotique étendu tenant un peu de réactif.	Précipités floconneux et blanchâtres, sauf celui de la brucine qui est rose rouge. Réaction moins sensible pour la nicotine et la conine (précipite l'ammoniaque).	Précipités blancs floconneux dans les dissolutions de tous les alcaloïdes. Réaction très-sensible, mais il peut se précipiter des bases métalliques (?)	Précipités jaunes dans presque toutes les dissolutions d'alcaloïdes, même étendues, en présence d'un excès d'acide sulfurique. Morphine et atropine précipitées, seulement dans les solutions neutres. Le précipité se redissout dans l'eau. La caféine et la pseudo-morphine non précipitées.	Précipités dans les dissolutions concentrées de tous les alcaloïdes, si l'on agit par double décomposition, en traitant la dissolution saline par un tannate.

VIII. RÉACTIONS PARTICULIÈRES.

ALCALOÏDES.	RÉACTIFS OBSERVÉS	PHÉNOMÈNES PRODUITS.
Conine.	Action de l'air atmosphérique.	La conine brunit et se résinifie à l'air.
Atropine.	id.	Changement en masse amorphe incristallisable.
Sanguinarine.	Id. en présence de vapeurs acides.	Coloration rouge intense.
Théobromine.	Action de l'eau.	Les sels de théobromine sont décomposés.
Codéine.	id.	La base fond à chaud en une masse huileuse jaunâtre.
Narcotine.	id.	Les sels de narcotine sont décomposés sauf le chlorhydrate.
Cinchonine.	id.	Le citrate et l'acétate sont décomposés.
Hyoscyamine.	id.	Odeur nauséeuse de tabac à l'humidité.
Berbérine.	Réaction de l'iode sans excès.	Dépôts de paillettes brillantes vertes, avec des cristaux rouges.
	Iode, faible excès.	Précipité brun rouge, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, qui dépose des cristaux rouges par le refroidissement.
Conine.	Iode.	Dans la solution alcoolique, précipité brun foncé se redissolvant en liquide incolore.
Colchicine.	id.	Couleur rouge-brique foncé.
Aconitine.	Id.(par la teinture)	Précipité de couleur kermès.
Oxyacanthine.	Iode.	Précipité brun.
Narcéine.	id.	Composé bleu foncé qui se décolore par l'eau bouillante.
Quinine.	Réaction du chlore	Le courant gazeux sur la quinine en suspension dans l'eau donne une solution rouge qui se décolore et fournit un précipité rouge.
Brucine.	id.	Passe au jaune, puis au rouge, et se décolore en précipitant des flocons jaunâtres.
Cinchonine.	Réaction de l'eau chlorée suivie d'addition d'ammoniaque.	Pas de coloration verte.
Cinchonidine.	id. id.	Id. si la base est pure; coloration verte si elle tient de la quinine ou de la quinidine.

ALCALOÏDES.	RÉACTIFS OBSERVÉS.	PHÉNOMÈNES PRODUITS.
Quinine (ou sels de)	Réaction de l'eau chlorée suivie d'addition d'ammoniaque.	Teinte verte caractéristique, passant au violet, puis au rouge par un faible excès d'eau chlorée. Les sels donnent le ton vert bleuâtre.
Quinidine.	id. id.	Coloration verte.
	Eau chlorée (sans ammoniaque).	Versée sur le sulfate mélangé de ferro-cyanure de potassium pulvérisé, coloration rouge foncé verdissant lentement à la lumière. Même réaction sur le sulfate avec eau de chaux, de baryte, phosphate de soude.
Berbérine.	Réaction de l'ammoniaque.	Coloration en brun.
Sabadilline.		
Bébéerine.	id.	Dissolution, pas de précipité.
Glaucine.	id.	Le précipité molybdique se dissout en bleu. Décoloration à l'ébullition.
Cinchonine.	id.	Précipité bleu-indigo dans la dissolution sulfurique.
Quinine.	id.	Soluble.
Quinidine.	id.	Teinte verte après l'emploi de l'eau chlorée, précipité vert après l'hypochlorite de chaux acidulé.
Caféine.	id.	Comme la quinine.
	id.	La dissolution azotique devient pourpre. De même la solution chlorhydrique additionnée de chlorate de potasse.
Berbérine.	Réaction de la potasse caustique.	A chaud, transformation en matière résineuse.
Jervine.	id.	Dégage de l'ammoniaque par fusion.
Fumarine.	id.	Précipité caillebotté soluble dans l'alcool.
Codéine.	id.	Dégage de l'ammoniaque par une faible chaleur et laisse un résidu noir brun.
Narcotine.	id.	Se change en corps huileux à l'ébullition (en solution aqueuse). La dissolution dans la solution alcoolique de potasse se prend en gelée par l'acide carbonique.
Pseudo-morphine.	id.	Soluble.
Cinchonine.	id.	Dégage de l'ammoniaque et forme une nouvelle base.
Hyoscyamine.	id.	Altération.
Lobéline.	id.	Décomposition.
Conine.	Réaction de l'acide chlorhydrique	Courant gazeux, donne une coloration rouge pourpre, passant au bleu indigo.
Caféine.	id.	A chaud, en présence du chlorate de potasse, donne une substance qui colore la peau en rouge, et qui devient rouge elle-même avec l'ammoniaque.

ALCALOÏDES.	RÉACTIFS OBSERVÉS.	PHÉNOMÈNES PRODUITS.
Nicotine.	Réaction de l'acide chlorhydrique.	A froid, dégage des vapeurs blanches. En mélange et à chaud, donne une coloration violette qui augmente d'intensité.
Cocaïne.	id.	Avec l'acide concentré, se dédouble en acide benzoïque et une nouvelle base.
Oxyacanthine.	Réaction de l'acide iodique	Réduction et mise en liberté de l'iode.
Codéine.	id.	Pas de réduction.
Morphine.	id.	Avec la solution alcoolique de la base, réduction et mise en liberté de l'iode. De même, avec l'acide periodique.
Colchicine.	Réaction de l'acide sulfur. concent.	Coloration jaune brun.
Sabadilline.	id.	Se dissout. Coloration rouge.
Vératrine.	id.	Coloration jaune, puis rouge.
Fumarine.	id.	Coloration violet foncé par la trituration avec une goutte d'acide ; p[illegible] au brun par un agent oxydant.
Sanguinarine.	id.	Décomposition avec coloration jaune à froid ; brun verdâtre à chaud.
Codéine.	id.	La solution sulfurique brunit si on la chauffe au bain de sable et elle précipite de la codéine amorphe en gris verdâtre, par le carbonate de soude.
Narcéine.	id.	Se dissout à froid avec coloration rouge intense, passant au vert par la chaleur.
Narcotine.	id.	Solution jaune, devenant rouge de sang par une trace d'acide azotique.
Papavérine.	id.	Coloration bleu foncé, la solution précipite par un excès d'eau.
Pseudo-morphine.	id.	Coloration vert-olive.
Glaucine.	id.	Coloration violette devenant rouge foncé par l'addition d'eau et donnant un précipite indigo par l'ammoniaque.
Pipérine.	id.	Coloration rouge de sang.
Aconitine.	id.	Coloration jaune, passant au rouge violacé.
Cinchonine.	id.	La solution sulfurique, chauffée avec de l'oxyde puce de plomb, fournit de la cinchonétine rouge.
Quinine.	id.	Solution, incolore à froid, rougit à chaud, avant de brunir. A l'ébullition, la solution de sulfate de quinine avec de l'oxyde puce de plomb, et addition goutte à goutte d'acide sulfurique étendu, fournit de la quinétine rouge.
Atropine.	id.	Coloration jaune par l'acide concentré et violette par l'acide étendu à chaud.
Hyoscyamine.	id.	Passe au brun, se décompose à chaud.

ALCALOÏDES.	RÉACTIFS OBSERVÉS.	PHÉNOMÈNES PRODUITS.
Nicotine.	Réaction de l'acide sulfurique concentré.	Coloration rouge vineux à froid, devenant lie de vin par la chaleur avec l'acide pur, se charbonne à l'ébullition.
Brucine.	id.	Coloration rose, passant au jaune, puis au verdâtre.
Curarine.	id.	Coloration bleu carmin.
Strychnine.	id.	Pas de changement avec quelques gouttes de réactif; mais une trace d'acide plombique produit aussitôt une coloration bleu passant au violet, puis au rouge et au jaune; avec le bichromate de potasse on a immédiatement le violet très-vif.
Agrostemmine.	id.	Coloration rouge.
Picrotoxine.	id.	Coloration safran.
Colchicine.	Réaction de l'acide azotique.	Par l'acide concentré, coloration violette passant au vert-olive, puis au jaune.
Bébéerine.	id.	L'acide concentré la transforme à chaud en poudre jaune; précipité blanc résinoïde dans les solutions chlorhydrique et sulfurique.
Corydaline.	id	Par l'acide bouillant, coloration rouge.
Fumarine.	id.	Sans coloration à froid. Jaune brun à chaud.
Sanguinarine.	id.	Réaction difficile, fournit un composé nitrique cristallisable.
Conine.	id.	Production d'acide butyrique. Id. avec tous les oxydants.
Codéine.	id.	Production de nitro-codéine. Pas de coloration.
Morphine.	id.	Par l'acide concentré, teinte rouge de sang, passant au jaune clair fixe.
Narcotine.	id.	Par l'acide fumant, coloration rouge, puis décomposition avec boursouflement suivi d'inflammation.
Pseudo-morphine.	id.	Coloration jaune orangé.
Aconitine.	id.	Pas de coloration.
Aricine.	id.	Dissolution avec coloration verte intense, caractéristique.
Quinine.	id.	Pas de coloration à froid. A chaud, la solution passse au rouge, puis au brun.
Emétine.	id.	Se change en matière jaune résineuse, puis en acide oxalique.
Caféine.	id.	Par l'acide concentré, à l'ébullition, dégage des vapeurs nitreuses. Le liquide jaune devient pourpré par l'ammoniaque.
Hyoscyamine.	id.	Pas de coloration.
Nicotine.	id.	A froid, coloration jaune-orange ; à chaud, oxydation. Le résidu est une masse noire peu connue.

ALCALOÏDES.	RÉACTIFS OBSERVÉS.	PHÉNOMÈNES PRODUITS.
Brucine.	Réaction de l'acide azotique.	Par l'acide azotique concentré, à froid, coloration rouge de sang intense, passant au violet par le protochlorure d'étain. L'acétate à 1 0/0 donne une coloration rouge vif, passant au jaune par la chaleur et au pourpre par le protochlorure d'étain. (Intensité proportionnelle à la quantité de base?)
Curarine.	id.	Coloration rouge de sang.
Igasurine.	id.	Par l'acide concentré, coloration rouge.
Morphine.	Réaction de l'acide molybdique.	Le réactif en solution sulfurique, versé sur la morphine ou ses sels, donne une coloration violette, passant au bleu, puis au verdâtre et disparaissant ensuite.
Codéine.	Réaction du perchlorure de fer.	Pas de coloration.
Morphine.	id.	Coloration en bleu, puis en vert, s'il y a excès du sel ; de même avec les sels de peroxyde de fer.
Pseudo-morphine.	id.	Coloration bleue.
Narcotine.	id.	Pas de coloration bleue ; à chaud, teinte rouge foncé, puis rouge-cerise persistante.
Morphine.	Réaction des sels d'or.	Réduction à l'état métallique. Coloration bleue du liquide.
Morphine.	Réact. du manganate de potasse.	Teinte verte.
Morphine.	Réaction des azotates.	Sur le sulfate en solution, zone rouge de sang.
Narcéine.	Réaction de l'iod. de zinc et de potassium.	Avec la solution du réactif et un peu d'eau iodée, l'agitation avec l'éther donne une coloration bleue.
Narcotine.	Réact. de l'hypochlor. de soude.	Masse carminée, puis jaune rougeâtre.
Quinine.	Réaction de l'hypochlorite de chaux.	En versant de la solution du réactif acidulée par l'acide chlorhydrique, dans la solution aqueuse du sulfate de la base, et ajoutant ensuite de l'ammoniaque, on produit un précipité vert.
Sanguinarine.	Réaction du pétrole.	Dissolution présentant une fluorescence violette.

IX. PRÉCIPITÉS DIVERS DANS LES DISSOLUTIONS SALINES D'ALCALOIDES.

ALCALOÏDES.	PRÉCIPITÉS OBSERVÉS.	RÉACTIFS.
Oxyacanthine.	Précipité blanc.	Par le tannin, l'azotate d'argent, le sublimé corrosif, le chlorure stanneux.
id.	» brun.	Par l'iode.
id.	» jaune.	Par le bichlorure de platine et l'acide picrique.
id.	Pas de précipité.	Par l'acétate de plomb ni les sels de cuivre.
Théobromine.	Pas de précipité.	Par le tannin.
Colchicine.	Précip. floconneux blanchâtre.	Par le tannin et la noix de galle.
id.	Précipité jaune.	Par le bichlorure de platine.
Jervine.	Précipité jaune.	Par le bichlorure de platine, dans l'acétate aqueux et la solution alcoolique du chlorhydrate.
Sabadilline.	Précipité.	Par le tannin.
id.	Pas de précipité.	Par l'ammoniaque, l'iodure de potassium, l'acide picrique, ni le bichlorure de platine.
Bébéerine.	Précipité jaune.	Par l'acide molybdique. Le dépôt se dissout en bleu dans l'ammoniaque.
id.	Préc. orangé pâle.	Par le bichlorure de platine.
id.	» jaune.	Par l'acide picrique.
Spartéine.	Précipité vert.	Par le chlorure de cuivre.
	» blanc.	Par l'acétate de plomb.
Pélosine.	Précipité de la solution chlorhydrique.	Par le sel ammoniac, l'azotate de potasse, l'iodure de potassium (ce dernier réactif est très-sensible).
Fumarine.	Précip. caillebotté.	Par les alcalis.
Sanguinarine.	Précip. jaunâtre.	Par les carbonates alcalins.
id.	id. jaune.	Par le chlore.
id.	id. jaune rougeâtre.	Par le chlorure d'or, le chlorure de platine, le bichromate de potasse, l'acide picrique, le tannin, l'iodure ioduré de potassium, l'acide phosp.-molybdique.
id.	id. floconneux blanc.	Par l'ammoniaque.

ALCALOÏDES.	PRÉCIPITÉS OBSERVÉS.	RÉACTIFS.
Conine.	. . . .	La conine précipite les sels de peroxyde de fer, de protoxyde d'étain et de protoxyde de mercure, l'azotate d'argent et de mercure.
id.	Précip. blanc jaunâtre.	Par le chlorure d'or (insoluble dans l'acide chlorhydrique.
id.	id. blanc.	Par le sublimé corrosif.
id.	id. id.	Par le tannin, soluble dans l'acide chlorhydrique).
id.	Précipité.	Par l'iodure ioduré de potassium.
Codéine.	. . . .	La codéine précipite les oxydes de fer, cuivre, plomb, cobalt, etc.
id.	Précipité.	Par la potasse et la soude.
Morphine.	Précipité.	Par l'ammoniaque, les carbonates alcalins, le tannin.
Narcotine.	Précip. rose foncé.	Par le sulfo-cyanure de potassium dans les solutions acides.
Papavérine.	Précipité.	Par la potasse et l'ammoniaque dans l'acétate.
Aconitine.	Précipité kermès.	Par l'iodure de potassium.
Delphine.	Précipité.	Par la potasse et l'ammoniaque.
Aricine.	id.	Par les alcalis.
id.	id.	Par l'ammoniaque, le précipité se redissout dans un excès de réactif.
Cinchonine.	id.	Par les bicarbonates alcalins, en présence de l'acide tartrique.
Cinchonidine.	id.	Par les alcalis, l'ammoniaque et les carbonates, par le tannin, le phosphate de soude, les bichlorures de mercure et de platine, etc.
Quinine.	id.	Par les sels d'argent, les bichlorures de platine et de mercure.
Émétine.	id.	Par la magnésie à l'ébullition.
Atropine.	id.	Par les alcalis concentrés; par le tannin, après addition d'acide chlorhydrique.
Curarine.	id.	Par le tannin et la noix de galle dans la solution aqueuse.
Cocaïne.	id.	Par l'ammoniaque; le précipité est soluble dans un excès de réactif.
Lobéline.	id.	Par le tannin.
Digitaline.	id.	id.

Recherche des alcaloïdes dans les cas d'empoisonnement.

Ce ne sont pas les méthodes qui manquent, en chimie médicale ou pharmaceutique, dans le but d'atteindre le résultat indiqué par le titre de ce paragraphe. Nombre de chimistes très-habiles se sont préoccupés, en effet, des moyens de constater l'existence des alcaloïdes dans les matières suspectes, à la suite de tentatives d'empoisonnement réelles ou soupçonnées, et je n'ai pas la prétention de faire le procès à aucune des méthodes proposées, dont les auteurs ont été guidés sans doute par des considérations de haute gravité.

Ce que je veux voir principalement, et ce qui importe à ma thèse, c'est la réalité pratique des données qui ont été fournies. Je veux faire abstraction de toute considération de système, et m'imposer strictement le devoir de rechercher si, en effet, il est possible et facile de constater la nature d'un empoisonnement et la substance qui l'a produit, par les méthodes préconisées.

J'ai déjà fait voir, au commencement de ce travail, qu'il est impossible de compter sur ce qu'on appelle les réactifs généraux des alcaloïdes. En effet, ceux qui ont été le plus vantés, ceux même qui sont considérés, à tort ou à raison, comme précipitant les alcaloïdes et seulement les alcaloïdes, ne déterminent rien, ne prouvent rien, sinon la présence possible ou probable d'un alcaloïde quelconque, qui peut tout aussi bien être à

peu près inoffensif ou être un poison extrêmement violent.

En principe général, un précipité composé de l'alcaloïde et du réactif précipitant, soit que ce réactif soit combiné, sans décomposition, avec l'alcaloïde, soit qu'un seul de ses éléments entre dans la combinaison, ne peut absolument fournir aucune indication sérieuse de prime abord, et l'on est forcé, dans toutes les circonstances, d'arriver à l'isolement de l'alcaloïde lui-même ou de l'un de ses sels pour pouvoir en déterminer à peu près exactement la nature.

Le crime de l'empoisonneur est certainement un de ceux contre lesquels la justice sociale ne peut avoir trop de rigueurs, tant il est entaché de lâcheté et d'infamie, tant il doit être placé au rang des plus vils attentats. Aux yeux de la raison et du droit, cette condition est un motif des plus puissants pour que jamais on ne doive se prononcer à la légère et sur des à peu près, lorsque, peut-être, la vie et l'honneur d'un innocent sont mis en cause.

Je m'arrête dans cet ordre d'idées, parce que, la certitude manquant pour tout ce qu'on appelle les réactifs généraux, il est acquis et démontré qu'on ne doit la demander qu'aux réactions particulières, dont l'essence est de déterminer à peu près absolument l'alcaloïde contenu dans le précipité formé par les réactifs généraux.

Ce serait donc dire en principe qu'il est impossible de se prononcer sur aucune espèce d'alcaloïdes dans un cas d'empoisonnement, sinon après avoir reconnu les caractères spécifiques particuliers. Or, comme on ne peut reconnaître ces caractères qu'après l'isolement

de l'alcaloïde ou des alcaloïdes contenus dans les matières suspectes, il se trouve démontré que les réactifs généraux ne peuvent être employés qu'à titre transitoire, et uniquement pour conduire à la séparation de l'alcaloïde lui-même, dans un état aussi voisin de la pureté que possible.

Parmi les méthodes particulières présentant le plus d'attraits, on doit citer celle de M. Flandin, celle de MM. Uslar et Erdmann, et celle de M. Stas. Je commencerai par exposer celle de l'illustre chimiste belge, en la faisant suivre cependant d'observations que l'importance du but que je poursuis m'engage à faire, malgré l'autorité incontestable de M. Stas.

La *méthode de M. Stas* pour rechercher les alcaloïdes dans les cas d'empoisonnement, repose : 1° sur la solubilité dans l'eau et dans l'alcool des tartrates acides et des oxalates acides des alcaloïdes ; 2° sur la décomposition de ces sels en solution, au sein même du liquide, par les alcalis caustiques et les bicarbonates de potasse et de soude, en même temps que sur la solubilité des alcaloïdes mis en liberté dans ces liquides; 3° enfin, sur la propriété présentée par l'éther de pouvoir s'emparer des alcaloïdes mis en liberté, lorsqu'on agite le liquide avec une proportion suffisante de ce dissolvant.

On peut admettre, évidemment, la première base indiquée, c'est-à-dire la solubilité des tartrates et des oxalates acides d'alcaloïdes, laquelle est conforme à tous les faits d'observation, mais il est certainement des alcaloïdes qui ne resteraient pas en solution dans le liquide après le traitement alcalin ou le traitement par les bicarbonates alcalins. On sait, en effet, que plu-

sieurs alcaloïdes sont complètement insolubles dans les liqueurs alcalines, tandis que d'autres peuvent y être dissous; enfin, il est impossible d'admettre que l'éther soit un dissolvant des alcaloïdes en général, puisqu'un très-grand nombre de ces corps sont insolubles dans ce menstrue.

Il est donc probable que le savant travail de M. Stas, dont le mérite scientifique est hors de critique sous différents rapports, n'a été basé que sur un nombre donné d'alcaloïdes, quatre ou cinq peut-être, pouvant justifier la formule générale; mais il devient très-difficile d'appliquer un tel principe à l'universalité des alcaloïdes naturels, ce qui est précisément le *desideratum*.

En ce qui touche le procédé en lui-même, M. Stas l'organise de la manière suivante :

La masse suspecte est divisée et mouillée avec de l'alcool pur et concentré; on exprime, et l'on réitère l'action de l'alcool pour épuiser le tissu de toutes les matières solubles. Le liquide alcoolique obtenu est considéré comme un mélange de matière suspecte et et d'alcool. On ajoute aux matières le double de leur poids d'alcool pur et concentré, puis, suivant la quantité et l'état de la matière, 1 gramme 1/2 ou 2 grammes d'acide tartrique, et le mélange est chauffé dans un ballon jusque vers + 75°. Après refroidissement, filtration et lavage de la partie insoluble, avec de l'alcool concentré, puis évaporation du liquide filtré dans le vide ou dans un courant d'air à la température de + 35° au plus.

Dans le cas où le résidu de l'évaporation contient des matières grasses et insolubles, on filtre de nouveau

sur un filtre mouillé ; le produit liquide est évaporé dans le vide jusqu'à siccité, ou sous une cloche, au-dessus d'acide sulfurique concentré. Le résidu est repris par l'alcool absolu à froid ; cet alcool est évaporé ; le nouveau résidu est dissous dans la plus petite quantité d'eau possible, et la solution aqueuse, placé dans une petite éprouvette, reçoit peu à peu du bicarbonate alcalin pulvérisé, jusqu'à cessation d'effervescence. Le tout est alors agité avec 4 ou 5 volumes d'éther et abandonné au repos. Quand la couche éthérée est parfaitement limpide, on en décante un peu dans une capsule de verre que l'on abandonne en lieu sec à l'évaporation spontanée. Le résidu de cette évaporation est l'alcaloïde, qui peut être liquide et volatil, ou solide et fixe.

Si l'alcaloïde est liquide et volatil, l'évaporation de l'éther a laissé sur les parois de la capsule des stries liquides, dont l'odeur est plus ou moins désagréable, plus ou moins piquante, sous l'influence d'une faible chaleur, même celle de la main. Si l'on découvre quelqu'indice de la présence d'un alcaloïde volatil, on ajoute alors dans l'éprouvette qui a fourni la prise d'essai de solution éthérée, 1 ou 2 centimètres cubes de solution alcaline caustique, et l'on agite. Après repos, on décante l'éther. On fait subir au résidu trois ou quatre traitements éthérés, et toutes les solutions éthérées sont réunies ; on verse dans le flacon qui les renferme, 1 ou 2 centimètres cubes d'eau acidulée par 1/5 en poids d'acide sulfurique pur ; on agite pendant quelque temps et on laisse reposer. On décante alors l'éther surnageant, et on lave le liquide acide à l'aide d'une nouvelle quantité d'éther.

L'eau acidule contient l'alcaloïde à l'état de sulfate,

tandis que l'éther retient les matières animales enlevées à la solution alcaline.

Pour extraire l'alcaloïde de la solution du sulfate acide, celle-ci est additionnée d'une solution aqueuse concentrée de potasse ou de soude caustique; on agite, et on épuise le tout par l'éther. La solution éthérée est abandonnée à l'évaporation, à la plus basse température possible, et il ne s'agit plus que de déterminer la nature de l'alcaloïde résidu.

Dans le cas où l'alcaloïde est solide et fixe, ce que l'on reconnaît au résidu laissé par l'évaporation de la prise d'essai de dissolution éthérée, on ajoute une solution de potasse ou de soude caustique au liquide de l'éprouvette, on agite avec l'éther pour dissoudre l'alcaloïde libre; on épuise à plusieurs reprises et, par l'évaporation de l'éther, on obtient un corps solide ou plus souvent une liqueur incolore, laiteuse, tenant des corps solides en suspension. La matière présente une odeur animale désagréable, non piquante, et bleuit le papier rouge de tournesol d'une manière permanente.

Ce résidu renferme l'alcaloïde impur. Pour l'obtenir cristallisé, on commence par verser un peu d'alcool dans la capsule, puis on abandonne la solution à l'évaporation spontanée. Alors, pour isoler les matières étrangères, qui masquent l'alcaloïde, on verse dans la capsule un peu d'eau très-faiblement acidulée par l'acide sulfurique que l'on promène dans la capsule pour mettre le liquide en contact avec la matière. Les corps gras restent souvent adhérents à la capsule, mais l'alcaloïde passe à l'état de sulfate, se dissout dans l'eau acide. Ce liquide décanté, est évaporé aux trois-quarts

dans le vide ou sous une cloche en présence de l'acide sulfurique. On ajoute alors dans le résidu une solution très-concentrée de carbonate de potasse pur, puis on reprend le tout par l'alcool absolu, qui dissout l'alcaoïde en laissant le sulfate de potasse et l'excès de carbonate de la même base. La solution alcoolique fournit l'alcaloïde cristallisé, dont on détermine ensuite la nature...

Je ne chercherai pas, avec beaucoup d'observateurs, si le procédé mérite des critiques de détail ou non ; je ne chercherai pas si, dans un grand nombre de circonstances, il n'est pas à peu près inapplicable et sans portée, car il est vraisemblable que l'exactitude de la méthode a été constatée et vérifiée par le savant chimiste qui l'a proposée, pour tous les alcaloïdes qui ont été l'objet de ses observations ; en sorte que je n'ai pas à me préoccuper de ce point de vue de la question. Mais, à mon sens, et en me plaçant spécialement dans le but de la présente thèse, il me semble que l'examen même superficiel de cette méthode conduit à une conclusion logique, qui en interdit l'emploi dans la plus grande partie des circonstances.

Sauf dans les cas d'exhumation juridique, où les expérimentateurs ont le temps nécessaire de vaquer à toute vérification utile, il est certain que les données de cette méthode deviendraient inapplicables par les minuties qu'elles exigent, par le temps qu'elles comportent, même en admettant la certitude relative des résultats. Je ne crois pas devoir aller plus loin dans cet ordre d'idées, et je reproduis les indications de MM. Uslar et Erdmann à titre au moins de documents complémentaires, dont il pourra être tiré quelque utilité.

Ces messieurs fondent leur méthode sur la solubilité des alcaloïdes dans l'alcool amylique, et l'insolubilité des combinaisons salines d'alcaloïdes dans ce même alcool. La méthode qui en est déduite semble être moins compliquée que celle de M. Stas; c'est au moins ce qui résulte de la description sommaire du procédé. Les matières suspectes sont réduites en bouillie claire et laissées en contact, pendant environ deux heures, à + 70° ou + 80°, avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique. On passe alors la liqueur à travers un linge mouillé, et le résidu est épuisé par l'eau chaude aiguisée d'acide chlorhydrique; on sature la masse liquide par l'ammoniaque, et on évapore au bain-marie après addition de sable quartzeux. Le résidu sec est pulvérisé, puis soumis à l'action de l'acool amylique chaud, qui dissout les alcaloïdes, des matières grasses et des matières colorantes. Pour se débarrasser des substances étrangères, on met la liqueur dans un flacon, avec 10 ou 12 volumes d'eau bouillante acidulée par l'acide chlorhydrique, et l'on agite fortement. La portion aqueuse du liquide dissout l'alcaloïde à l'état de chlorhydrate, tandis que les principes colorants et les substances grasses restent en dissolution dans la partie alcoolique; cette portion est décantée, et le liquide aqueux est épuisé à plusieurs reprises par de nouvel alcool amylique, jusqu'à ce qu'il ne renferme plus de matières grasses ni de substances colorantes. La dissolution aqueuse incolore est concentrée et additionnée d'ammoniaque, puis on agite avec de l'alcool amylique chaud qui s'empare des bases naturelles. Par le repos, la solution alcoolique vient à la surface; on l'enlève et l'évapore. Si l'alcaloïde n'est pas assez pur, on recom-

mence le même traitement par l'acide chlorhydrique, l'ammoniaque et l'alcool amylique.

Cette marche me semble encore un peu longue et minutieuse, et elle exige l'emploi d'un agent que l'on peut très-bien ne pas avoir toujours sous la main, et dont le prix est assez élevé.

On a indiqué également l'emploi de l'acide phospho-molybdique pour isoler les alcaloïdes. La solution chlorhydrique des matières ayant été filtrée et évaporée, à la température de + 25° ou + 30° au plus, jusqu'en consistance sirupeuse, on précipite par l'acide phospho-molybdique; on recueille le précipité et on le lave avec de l'eau renfermant du même acide et un peu d'acide azotique. On ajoute alors à ce précipité de l'eau de baryte, et ce mélange est placé dans un petit ballon muni d'un tube abducteur, communiquant avec un appareil à boules, où l'on introduit de l'acide chlorhydrique affaibli; en élevant la température du ballon, on forme du molybdate de baryte et l'alcaloïde est mis en liberté. S'il est volatil, il est absorbé par l'acide chlorhydrique et, s'il est fixe, il reste dans le ballon où l'on fait passer un courant d'acide carbonique pour précipiter l'excès de baryte; on évapore au bain-marie, et le résidu est traité par l'alcool qui dissout l'alcaloïde.

Cette méthode suscite les mêmes objections que la précédente; et il convient d'ajouter, en outre, qu'on devrait la modifier en traitant le résidu, non pas uniformément par l'alcool, mais successivement par les menstrues dissolvants, puisque l'alcool est loin de dissoudre tous les alcaloïdes.

La *méthode de M. Flandin* est d'une simplicité remar-

quable. Elle consiste à broyer les matières avec de la chaux éteinte, en poudre fine, de manière à former une bouillie épaisse ; on dessèche au bain-marie, et le résidu sec est traité par l'éther, l'alcool et le chloroforme, la benzine, etc.; enfin, successivement par les dissolvants qui peuvent dissoudre les alcaloïdes. Cette méthode réussit fort bien quand il existe une quantité notable d'alcaloïde, mais quand la proportion est très-faible elle réussit moins bien et, dans ce cas, M. Valier conseille de la modifier suivant les données ci-après.

Si la matière suspecte est liquide, on l'acidule et on l'évapore à siccité, pour pouvoir la traiter comme matière solide, et n'avoir affaire qu'à un procédé général dont voici les détails : Les matières divisées sont traitées par l'alcool à 85°, acidulé par l'acide sulfurique, et ce traitement est répété jusqu'à épuisement ; on filtre, et le résidu est lavé à l'alcool.

Le liquide filtré renferme l'alcaloïde et beaucoup de matières étrangères; on en prend le volume.

Pour se débarrasser des matières étrangères, on ajoute environ 1 gr. de tannin qui ne précipite pas les alcaloïdes, dans ce cas, le tannate d'alcaloïde étant plus soluble dans l'alcool que les alcaloïdes eux-mêmes. Le liquide est alors agité dans un flacon avec 15 ou 20 gr. de chaux éteinte, puis on laisse en repos jusqu'à ce que la liqueur soit à peu près incolore. On filtre, et afin de ne pas être obligé à des lavages, on recueille seulement la moitié du liquide primitif. Après évaporation, le résidu renferme l'alcaloïde libre ; on le dissout dans l'eau acidulée d'acide sulfurique ; on filtre et on broie avec 1 ou 2 grammes de chaux pulvérisée. Après dessiccation, on mélange avec 1 ou 2 grammes de sable

pur. La poudre obtenue est placée dans un tube fermé à un bout par un peu d'amiante, et on la traite par un dissolvant approprié ; l'évaporation donne pour résidu la moitié du poids de l'alcaloïde contenu dans la malade.

Différents autres procédés ont été proposés, parmi lesquels on peut citer l'emploi du chloroforme comme dissolvant, seul ou à la suite de l'absorption des alcaloïdes par le noir animal lavé, et encore l'emploi de la dyalise et même l'expérimentation physiologique des effets obtenus sur les animaux par l'ingestion ou l'absorption des produits suspects, ou des liquides qui en proviennent.

Il ne m'appartient pas, sans doute, de faire ici la critique de ces divers procédés, ou des méthodes que j'ai décrites sommairement, mais je ne puis m'empêcher d'en constater la longueur, la difficulté, souvent très-grande dans les conditions habituelles où se trouvent les expérimentateurs. L'emploi d'agents qu'il est parfois difficile de se procurer dans un état de pureté suffisant, la nécessité d'une opération rapide dans un grand nombre de circonstances enfin, le but particulier résultant de l'idée fondamentale qui m'a dirigé dans ce travail, c'est-à-dire la recherche d'un moyen simple et pratique permettant de reconnaître, d'apprécier et même de doser les alcaloïdes naturels dans les cas d'intoxication, la nécessité de pouvoir fournir au médecin des indications sommaires, exactes et rapides, ne me permettent pas de considérer ces procédés comme applicables dans l'immense majorité des cas; et celui de M. Flandin échappe seul à cette observation, bien qu'il ne donne pas toujours des résultats concluants

Il me reste maintenant à examiner une autre méthode, celle à laquelle je donnerais volontiers la préférence, à raison de son extrême simplicité, de sa rapidité et de la facilité avec laquelle on peut se procurer partout les agents nécessaires.

Méthode pour la recherche rapide des alcaloïdes naturels et leur dosage.

En partant de divers faits bien connus, qui dérivent de l'étude des alcaloïdes et des observations faites par les hommes les plus compétents, on trouve que : 1° tous les alcaloïdes sont précipitables par le tannin, à l'état de tannates insolubles dans l'eau, pourvu que l'on agisse sur des solutions suffisamment concentrées dans les cas rares où le tannate d'alcaloïde pourrait présenter une solubilité notable; 2° les tannates d'alcaloïdes se décomposent très-facilement à chaud, en présence d'un sel calcaire, pourvu que l'acide du sel puisse se combiner avec l'alcaloïde, et se transformer en sel soluble.

Il est constaté, d'ailleurs, que l'acétate de tous les alcaloïdes est très-soluble dans l'eau, souvent même déliquescent; c'est donc l'acétate de chaux qu'il conviendra d'employer pour la décomposition des tannates d'alcaloïdes, bien que le tartrate et l'oxalate de ces bases présentent aussi une solubilité remarquable. En effet, l'acétate de chaux étant très-soluble, la décomposition produite sur les tannates d'alcaloïdes sera complète, tandis qu'il n'en serait pas de même avec un sel

calcaire insoluble ou peu soluble, et qu'il pourrait même se faire que cette décomposition n'eût pas lieu du tout.

D'autre part, il est arrivé souvent que le tannin ne produisît pas de précipité sensible dans les liqueurs renfermant des alcaloïdes. Ce résultat est dû à ce que le tannin, employé à l'état libre, n'isole pas toujours les alcaloïdes de leurs combinaisons. Il convient donc encore d'employer le tannin à l'état de tannate de potasse, de soude ou d'ammoniaque, et l'observation doit faire donner, en général, la préférence à cette dernière combinaison.

Voici en quoi consiste la méthode dérivée de ces principes et de ces observations préalables. La matière, quelle qu'elle soit, liquide ou solide, divisée dans ce dernier cas, est soumise à l'ébullition pendant un quart-d'heure ou une demi-heure, avec de l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique, puis le tout est jeté sur un filtre, et l'on épuise rapidement le résidu en le lavant à plusieurs reprises avec de l'eau contenant 1 ou 2 centièmes du même acide. Les liquides réunis sont évaporés à feu nu, dans une capsule assez grande pour éviter les projections, et lorsqu'ils sont réduits à un volume peu considérable, suivant la quantité de matières traitées, on filtre de nouveau et on lave le filtre à l'eau distillée. On verse dans la liqueur filtrée de l'infusion de noix de galles neutralisée par l'ammoniaque et filtrée; cette addition doit être en léger excès. La liqueur, renfermant le tannate d'alcaloïde formé, est soumise à l'ébullition pendant quelques minutes, pour donner de la densité au précipté, et le forcer à se réunir plus promptement. On laisse refroidir à moitié; puis on sépare ce

précipité sur un filtre double, et on le lave avec peu d'eau. Ce précipité est ensuite placé dans une capsule avec de l'eau distillée, et on élève la température vers + 90°; puis, à ce moment, on ajoute peu à peu un excès d'acétate de chaux légèrement acide; il se forme un précipité de tannate de chaux, et la liqueur renferme l'alcaloïde à l'état d'acétate. On filtre, on lave le filtre à plusieurs reprises avec de l'eau acidulée par l'acide acétique, et les liquides réunis sont soumis à 'a concentration, puis saturés après filtration au besoin, par un excès d'ammoniaque. On évapore à siccité au bain-marie, et le résidu est dissous dans le chloroforme, l'alcool ou l'éther.

La dissolution, soumise à l'évaporation, abandonne l'alcaloïde dans un état de pureté suffisant pour qu'on en puisse déterminer les caractères.

La simplicité extrême de ce procédé, la sécurité absolue qu'il présente, la possibilité d'avoir toujours à sa disposition les réactifs qu'il requiert, savoir : l'acide chlorhydrique, la noix de galle, l'ammoniaque, l'acide acétique, la chaux, un dissolvant approprié, permettent d'agir avec une rapidité extrême dans les cas où l'on n'a pas besoin de dosage, et où il est question seulement de reconnaître l'existence et la nature d'un poison végétal. Une heure peut suffire à toute l'opération, dans les circonstances où l'on n'a pas besoin d'obtenir de données quantitatives. Dans les cas, au contraire, où l'on veut acquérir des données pondérales, il sera nécessaire d'isoler l'alcaloïde dans un état de pureté à peu près complet.

Cette partie du problème ne présente pas de difficultés sérieuses. En effet, si c'est là le but qu'on se pro-

pose, il suffira de concentrer l'acétate jusqu'à siccité au bain-marie, de reprendre par l'eau distillée qui abandonnera les matières grasses, de décomposer le liquide par l'ammoniaque, et d'évaporer encore à siccité. Le résidu, repris à nouveau par l'acide acétique faible, formera encore de l'acétate que l'on pourra faire ou dessécher ou cristalliser, décomposer ensuite, et le résidu sec, traité par le dissolvant approprié, fournira, après filtration, un résidu dont il sera facile de constater le poids.

On peut, du reste, appliquer à cette méthode tous les procédés connus pour opérer la décoloration du liquide, et le plus simple de tous consiste à agiter la dissolution d'acétate avec de l'alumine en gelée, lavée, de filtrer ensuite, et après le lavage du filtre, de concentrer les solutions d'acétate que l'on décompose par l'ammoniaque, que l'on évapore, et dont le résidu est dissous dans un menstrue convenable, puis évaporé à siccité au bain-marie et pesé. La précision de cette méthode est telle, qu'on peut l'employer sans hésitation pour la préparation des alcaloïdes usités en médecine, et pour la recherche de ceux qui pourraient exister dans les plantes ou parties de plantes non encore observées. Comme, d'ailleurs, elle ne nécessite que des agents communs, qu'on peut se procurer aisément et partout, qu'elle ne demande ni l'emploi du vide, ni l'évaporation lente en présence de l'acide sulfurique, qu'elle peut se faire en tout temps et en toute circonstance, il sera toujours d'une extrême commodité de l'employer de préférence à toute autre.

Je crois avoir ainsi indiqué la solution véritablement pratique du problème dont j'ai indiqué les prémisses. Heureux si, par l'ensemble de ce travail, j'ai pu contribuer à fournir à la médecine et à l'art pharmaceutique quelques données intéressantes, dont l'application puisse présenter une utilité réelle, et préserver l'humanité des conséquences fatales que certaines erreurs peuvent entraîner.